

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: DIE MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN  
PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

PCT

27-03-2001

An

BERGGREN OY AB  
P.O. Box 16  
Fin-00101 Helsinki  
FINLANDE

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERSENDUNG  
DES INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN  
PRÜFUNGSBERICHTS

(Regel 71.1 PCT)

Absendedatum  
(Tag/Monat/Jahr)

20.03.01

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts  
49728

WICHTIGE MITTEILUNG

Internationales Aktenzeichen

PCT/FI 00/00239

Internationales Anmeldedatum  
(Tag/Monat/Jahr)  
23/03/2000

Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)

24/03/1999

Anmelder

KEMIRA CHEMICALS OY

1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
2. Eine Kopie des Berichts wird - gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen - dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
3. Auf Wunsch eines ausgewählten Amtes wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische anfertigen und diesem Amt übermitteln.
4. **ERINNERUNG**  
Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro mit Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).

Ist einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Prüfungsbericht enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzufertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.

Weitere Einzelheiten zu dem maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen  
Prüfung beauftragten Behörde



Europäisches Patentamt  
D-80298 München  
Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d  
Fax: (+49-89) 2399-4465

Bevollmächtigter Bediensteter

P. Koutsoïtas



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

# PCT

## INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>49728</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/FI 00/ 00239</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>23/03/2000</b>	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>24/03/1999</b>
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK <b>C01B25/234</b>		
Anmelder <b>KEMIRA CHEMICALS OY</b>		

1. Der internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.


2. Dieser **BERICHT** umfaßt insgesamt 3 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☐ Außerdem liegen dem Bericht **ANLAGEN** bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften zum PCT)

Diese Anlagen umfassen insgesamt \_\_\_\_\_ Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben und die entsprechenden Seiten zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags <b>29/09/2000</b>	Datum der Fertigstellung dieses Berichts <b>20.03.01</b>
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d Fax: (+49-89) 2399-4465	Bevollmächtigter Bediensteter <b>Bernard Louis Petit</b>



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn up on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*

☒ the international application as originally filed

☐ the description, pages

, as originally filed

pages

, filed with the demand

pages

, filed with the letter of

☐ the claims, Nos.

, as originally filed

Nos.

, as amended under Article 19

Nos.

, filed with the demand

Nos.

, filed with the letter of

☐ the drawings, sheets / fig.

, as originally filed

sheets / fig.

, filed with the demand

sheets / fig.

, filed with the letter of

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages:

☐ the claims, Nos.

☐ the drawings, sheets / fig.

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed (Rule 70.2 (c)).

4. Additional observations, if necessary:

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT****V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty	Claims	1-10	YES
	Claims		NO
Inventive Step	Claims	1-10	YES
	Claims		NO
Industrial Applicability	Claims	1-10	YES
	Claims		NO

**2. Citations and Explanations**

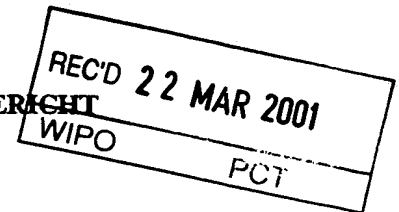
The prior art of record does not disclose or make obvious the precise operating steps and conditions of the claimed method.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

**PCT**

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>49728</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/FI 00/ 00239</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>23/03/2000</b>	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>24/03/1999</b>
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK <b>C01B25/234</b>		
Anmelder <b>KEMIRA CHEMICALS OY</b>		

1. Der internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.


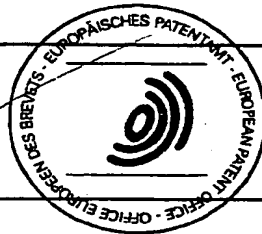
2. Dieser **BERICHT** umfaßt insgesamt 3 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☐ Außerdem liegen dem Bericht **ANLAGEN** bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften zum PCT)

Diese Anlagen umfassen insgesamt \_\_\_\_\_ Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben und die entsprechenden Seiten zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags <b>29/09/2000</b>	Datum der Fertigstellung dieses Berichts <b>12.03.01</b>
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d Fax: (+49-89) 2399-4465	Bevollmächtigter Bediensteter  <b>Bernard Louis Petit</b> 

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn up on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*

☒ the international application as originally filed

☐ the description, pages , as originally filed  
 pages , filed with the demand  
 pages , filed with the letter of

☐ the claims, Nos. , as originally filed  
 Nos. , as amended under Article 19  
 Nos. , filed with the demand  
 Nos. , filed with the letter of

☐ the drawings, sheets / fig. , as originally filed  
 sheets / fig. , filed with the demand  
 sheets / fig. , filed with the letter of

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages:  
☐ the claims, Nos.  
☐ the drawings, sheets / fig.

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed (Rule 70.2 (c)).

4. Additional observations, if necessary:

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty	Claims	1-10	YES
	Claims		NO
Inventive Step	Claims	1-10	YES
	Claims		NO
Industrial Applicability	Claims	1-10	YES
	Claims		NO

**2. Citations and Explanations**

The prior art of record does not disclose or make obvious the precise operating steps and conditions of the claimed method.

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

REC'D 15 MAY 2001



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT PCT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference <b>49728</b>	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. <b>PCT/FI 00/ 00239</b>	International filing date (day/month/year) <b>23/03/2000</b>	Priority date (day/month/year) <b>24/03/1999</b>
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC <b>C01B25/234</b>		
Applicant <b>KEMIRA CHEMICALS OY</b>		

- This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
- This **REPORT** consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.  
☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).  
These annexes consists of a total of \_\_\_\_\_ sheets.
- This report contains indications relating to the following items:
  - ☒ Basis of the report
  - ☐ Priority
  - ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
  - ☐ Lack of unity of invention
  - ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
  - ☐ Certain documents cited
  - ☐ Certain defects in the international application
  - ☐ Certain observations on the international application

CORRECTED  
VERSION

Date of submission of the demand <b>29/09/2000</b>	Date of completion of this report <b>20. 03. 01</b>
Name and mailing address of the IPEA/  European Patent Office D-80298 Munich Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523636 epmu d Fax: (+49-89) 2399-4465	Authorized officer <b>Bernard Louis Petit</b> 

Form PCT/IPEA/409 (cover sheet) (July 1998)

(11/05/2001)



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn up on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*

☒ the international application as originally filed

☐ the description, pages , as originally filed  
 pages , filed with the demand  
 pages , filed with the letter of

☐ the claims, Nos. , as originally filed  
 Nos. , as amended under Article 19  
 Nos. , filed with the demand  
 Nos. , filed with the letter of

☐ the drawings, sheets / fig. , as originally filed  
 sheets / fig. , filed with the demand  
 sheets / fig. , filed with the letter of

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages:  
☐ the claims, Nos.  
☐ the drawings, sheets / fig.

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed (Rule 70.2 (c)).

4. Additional observations, if necessary:

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty	Claims	1-10	YES
	Claims		NO
Inventive Step	Claims	1-10	YES
	Claims		NO
Industrial Applicability	Claims	1-10	YES
	Claims		NO

**2. Citations and Explanations**

The prior art of record does not disclose or make obvious the precise operating steps and conditions of the claimed method.

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

BERGGREN OY AB  
P.O. Box 16  
Fin-00101 Helsinki  
FINLANDE*Berggren Oy Ab*

- 4 -07- 2000



Date of mailing (day/month/year) 22 June 2000 (22.06.00)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference 49728	
International application No. PCT/FI00/00239	
International publication date (day/month/year) Not yet published	
International filing date (day/month/year) 23 March 2000 (23.03.00)	
Priority date (day/month/year) 24 March 1999 (24.03.99)	
Applicant KEMIRA CHEMICALS OY et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
24 Marc 1999 (24.03.99)	990657	FI	09 June 2000 (09.06.00)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Somsak Thiphrakesone 

Telephone No. (41-22) 338.83.38

# PATENT COOPERATION TREATY

WO 00/59827  
PCT/FI00/00239

PCT

## NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

BERGGREN OY AB  
P.O. Box 16  
Fin-00101 Helsinki  
FINLANDE

*Berggren Oy Ab*

20 -10- 2000

*SS/RZ*

Date of mailing (day/month/year) 12 October 2000 (12.10.00)		
Applicant's or agent's file reference 49728		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/FI00/00239	International filing date (day/month/year) 23 March 2000 (23.03.00)	Priority date (day/month/year) 24 March 1999 (24.03.99)
Applicant KEMIRA CHEMICALS OY et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:  
AG,AU,DZ,KP,KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

AE,AL,AM,AP,AT,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,CA,CH,CN,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,EA,EE,EP,ES,GB,GD,GE,  
GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,NO,  
NZ,OA,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on  
12 October 2000 (12.10.00) under No. WO 00/59827

### REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

### REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer  J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

Continuation of Form PCT/IB/308

**NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF  
THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES**

<b>Date of mailing (day/month/year)</b> 12 October 2000 (12.10.00)	<b>IMPORTANT NOTICE</b>
<b>Applicant's or agent's file reference</b> 49728	<b>International application No.</b> PCT/FI00/00239
<p>The applicant is hereby notified that, at the time of establishment of this Notice, the time limit under Rule 46.1 for making amendments under Article 19 has not yet expired and the International Bureau had received neither such amendments nor a declaration that the applicant does not wish to make amendments.</p>	

# RECORD COPY

1/4

49728

## PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION) - printed on 23.03.2000 12:29:30 PM

0	For receiving Office use only	PCT/FI 0 0 / 0 0 2 3 9
0-1	International Application No.	
0-2	International Filing Date	23 MAR 2000 (23.03.00)
0-3	Name of receiving Office and "PCT International Application"	The Finnish Patent Office PCT International Application
0-4	Form - PCT/RO/101 PCT Request Prepared using	PCT-EASY Version 2.90 (updated 08.03.2000)
0-5	Petition The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty	
0-6	Receiving Office (specified by the applicant)	National Board of Patents and Registration (Finland) (RO/FI)
0-7	Applicant's or agent's file reference	49728
I	Title of invention	PROCESS FOR IMPROVING THE QUALITY OF PHOSPHORIC ACID
II	Applicant	applicant only
II-1	This person is:	all designated States except US
II-2	Applicant for	KEMIRA CHEMICALS OY
II-4	Name	P.O. Box 330
II-5	Address:	FIN-00101 Helsinki Finland
II-6	State of nationality	FI
II-7	State of residence	FI
III-1	Applicant and/or inventor	applicant and inventor
III-1-1	This person is:	US only
III-1-2	Applicant for	AALTONEN, Jarmo
III-1-4	Name (LAST, First)	Pöllöntie 9
III-1-5	Address:	FIN-71800 Siilinjärvi Finland
III-1-6	State of nationality	FI
III-1-7	State of residence	FI

## PCT REQUEST

49728

Original (for SUBMISSION) - printed on 23.03.2000 12:29:30 PM

III-2	<b>Applicant and/or inventor</b>	
III-2-1	This person is:	<b>applicant and inventor</b>
III-2-2	Applicant for	<b>US only</b>
III-2-4	Name (LAST, First)	<b>RIIHIMÄKI, Sakari</b>
III-2-5	Address:	<b>Keihästie 32 B FIN-01280 Vantaa Finland</b>
III-2-6	State of nationality	<b>FI</b>
III-2-7	State of residence	<b>FI</b>
III-3	<b>Applicant and/or inventor</b>	
III-3-1	This person is:	<b>applicant and inventor</b>
III-3-2	Applicant for	<b>US only</b>
III-3-4	Name (LAST, First)	<b>YLINEN, Paula</b>
III-3-5	Address:	<b>Humalniementie 12 C 10 FIN-00840 Vantaa Finland</b>
III-3-6	State of nationality	<b>FI</b>
III-3-7	State of residence	<b>FI</b>
III-4	<b>Applicant and/or inventor</b>	
III-4-1	This person is:	<b>applicant and inventor</b>
III-4-2	Applicant for	<b>US only</b>
III-4-4	Name (LAST, First)	<b>WECKMAN, Anders</b>
III-4-5	Address:	<b>Mikkeläntie 15 D 8 FIN-02770 Espoo Finland</b>
III-4-6	State of nationality	<b>FI</b>
III-4-7	State of residence	<b>FI</b>
IV-1	<b>Agent or common representative; or address for correspondence</b>	
	The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:	<b>agent</b>
IV-1-1	Name	<b>BERGGREN OY AB</b>
IV-1-2	Address:	<b>P.O. Box 16 FIN-00101 Helsinki Finland</b>
IV-1-3	Telephone No.	<b>+358-9-693701</b>
IV-1-4	Facsimile No.	<b>+358-9-6933944</b>
IV-1-5	e-mail	<b>email.box@berggren.fi</b>

## PCT REQUEST

49728

Original (for SUBMISSION) - printed on 23.03.2000 12:29:30 PM


<b>V</b>	<b>D signation of States</b>	
<b>V-1</b>	Regional Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	<b>AP:</b> GH GM KE LS MW SD SL SZ TZ UG ZW and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT <b>EA:</b> AM AZ BY KG KZ MD RU TJ TM and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT <b>EP:</b> AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT <b>OA:</b> BF BJ CF CG CI CM GA GN GW ML MR NE SN TD TG and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT
<b>V-2</b>	National Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH&LI CN CR CU CZ DE DK DM DZ EE ES GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW
<b>V-5</b>	<b>Precautionary Designation Statement</b> In addition to the designations made under items V-1, V-2 and V-3, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) of the State(s) indicated under item V-6 below. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit.	
<b>V-6</b>	<b>Exclusion(s) from precautionary designations</b>	<b>NONE</b>
<b>VI-1</b>	<b>Priority claim of earlier national application</b>	
VI-1-1	Filing date	<b>24 March 1999 (24.03.1999)</b>
VI-1-2	Number	<b>990657</b>
VI-1-3	Country	<b>FI</b>
<b>VI-2</b>	<b>Priority document request</b> The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) identified above as item(s):	<b>VI-1</b>
<b>VII-1</b>	<b>International Searching Authority Chosen</b>	<b>Swedish Patent Office (ISA/SE)</b>



## PCT REQUEST

49728

Original (for **SUBMISSION**) - printed on 23.03.2000 12:29:30 PM

VIII	Check list	number of sheets	electronic file(s) attached
VIII-1	Request	<b>4</b>	-
VIII-2	Description	<b>15</b>	-
VIII-3	Claims	<b>2</b>	-
VIII-4	Abstract	<b>1</b>	<b>49728.txt</b>
VIII-5	Drawings	<b>2</b>	-
VIII-7	TOTAL	<b>24</b>	
	Accompanying items	paper document(s) attached	electronic file(s) attached
VIII-8	Fee calculation sheet	✓	-
VIII-10	Copy of general power of attorney	✓	-
VIII-16	PCT-EASY diskette	-	<b>diskette</b>
VIII-17	Other (specified):	<b>Copy of Official Action in FI 990657</b>	-
VIII-18	Figure of the drawings which should accompany the abstract		
VIII-19	Language of filing of the international application	<b>Finnish</b>	
IX-1	Signature of applicant or agent	 <b>BERGGREN OY AB</b> <b>Johan Svensson</b> <b>Patent Agent</b>	
IX-1-1	Name		
IX-1-2	Name of signatory		
IX-1-3	Capacity		

## FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

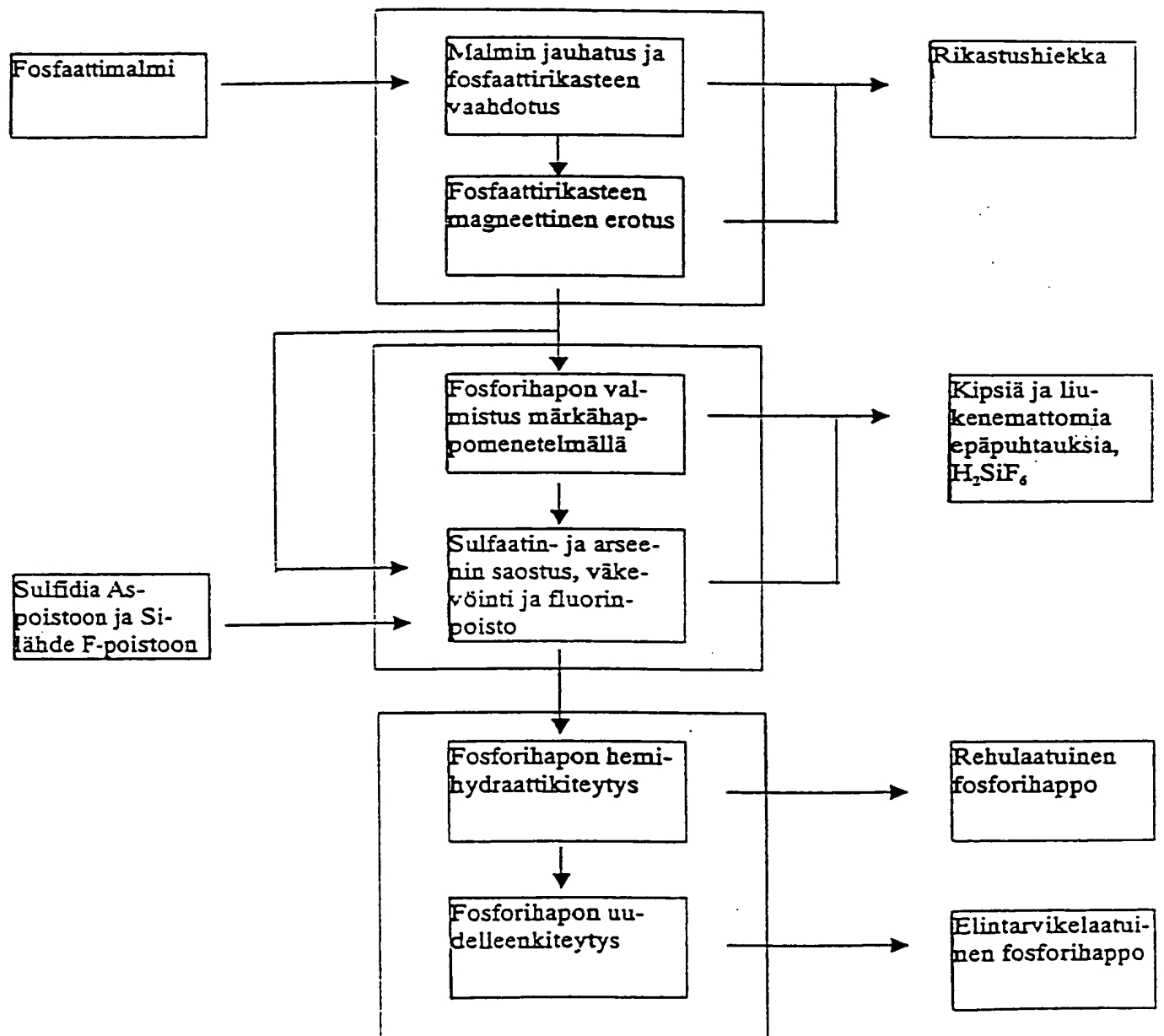
10-1	Date of actual receipt of the purported international application	<b>23 MAR 2000</b>	<b>( 23 -03- 2000 )</b>
10-2	Drawings:		
10-2-1	Received		
10-2-2	Not received		
10-3	Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application		
10-4	Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2)		
10-5	International Searching Authority	<b>ISA/SE</b>	
10-6	Transmittal of search copy delayed until search fee is paid		

## FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY

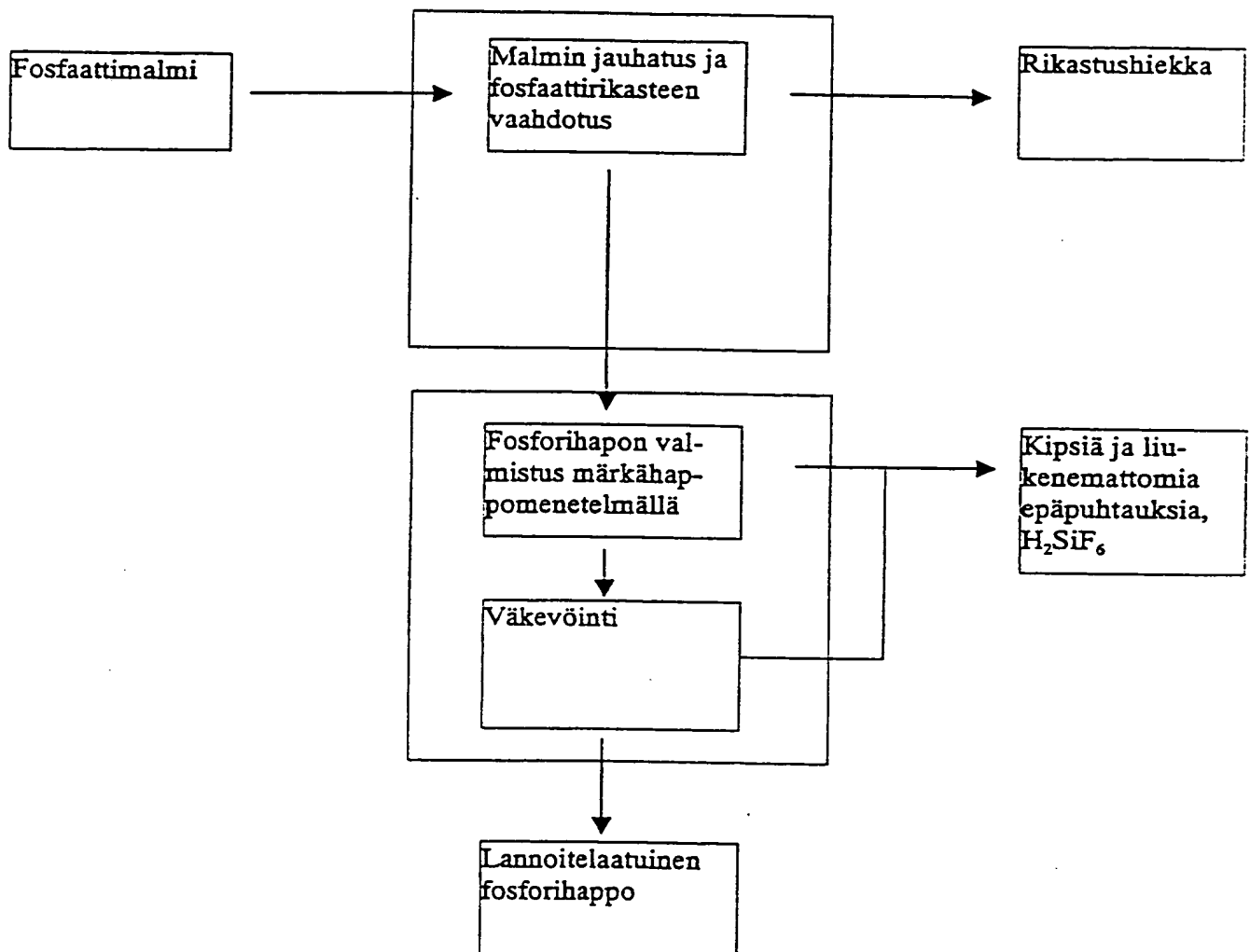
11-1	Date of receipt of the record copy by the International Bureau	<b>19 APRIL 2000</b>	<b>( 19.04.00 )</b>
------	--	----------------------	---------------------

Kuva 1

## Elintarvike- ja rehulaatuisen fosforihapon valmistus



Kuva 2

**Lannoitelaatuisen fosforihapon valmistus**

## Menetelmä fosforihapon laadun parantamiseksi

5 Keksintö kohdistuu menetelmään tuottaa samanaikaisesti elintarvike- ja rehulaatuista fosforihappoa kiteyttämällä fosforihapon hemihydraattia,  $\text{H}_3\text{PO}_4 \times 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ , esipuhdistetusta syötehaposta.

10 Fosforihappoa voidaan valmistaa märkämenetelmällä antamalla mineraalihapon, useimmiten rikkihapon, reagoida kalsiumfosfaattirikasteen kanssa, jolloin syntyy laimeaa, noin 30 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ :tä sisältävää fosforihappoa sekä kalsiumsulfaattisakkaa. Suodatuksen jälkeen happo sisältää monenlaisia anionisia epäpuhtauksia, kuten sulfaattia ja fluoriyhdisteitä sekä kationisia epäpuhtauksia, joista merkittävimmät ovat rauta, alumiini, magnesium ja kalsium sekä orgaanisia epäpuhtauksia. Epäpuhtauksien määrä ja laatu ovat riippuvaisia ennen kaikkea raaka-aineena käytetystä raaka-

15 Tyypillisessä märkähappomenetelmässä rikkihappo reagoi kalsiumfosfaattirikasteen kanssa. Kun syntynyt kipsi erotetaan suodattamalla saadaan noin 30 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  sisältävä happo, joka väkevöidään edelleen noin 50-55 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  väkevyyteen. Valtaosa fosfaattirikasteen epäpuhtauksista jää fosforihappoon ja siksi tätä happoa käytetään tyypillisesti vain lannoiteraaka-aineena.

20 Märkäfosforihapon puhdistamiseksi on kehitetty monenlaisia puhdistusmenetelmiä, jotta epäpuhtauksien pitoisuudet voitaisiin alentaa sellaiselle tasolle, että happoa voitaisiin käyttää muihinkin tarkoituksiin kuin lannoitteiden valmistukseen. Tunnettuja puhdistusmenetelmiä ovat mm. liuotinuutto, liuottimen avulla saostaminen, epäsuorapuhdistus ja ioninvaihtomenetelmät.

25 Vallitseva keino valmistaa puhdasta elintarvikelaatuista tai teknistä fosforihappoa on erottaa epäpuhtaudet märkähappomenetelmänhaposta uuttamalla orgaanisen liuottimen avulla (Davister, A., Martin, G., From wet crude phosphoric acid to high purity products, Proc. Fertilizer Soc., (1981), No. 201).

30 Fosforihappoa valmistetaan myös termisellä uunimenetelmällä, missä raakafosfaattista ja hiilestä valmistetaan alkuainefosforia, joka poltetaan fosforipentoksidiksi ja hydrolysoidaan puhtaaksi fosforihapoksi. Tämä menetelmä on kallis ja energiaa kuluttava.

Tunnetaan myös keinoja fosforihapon puhdistamiseen kiteyttämällä. Monessa näistä menetelmistä valmistetaan ensin välituote, kuten ureafosfaatti (DE-A-25 11 345) ja aniliinifosfaatti (WO 97/00714), joka jatkoreaktiossa muodostaa fosforihappoa ja kierrätettävän reagenssin tai sivutuotteen. Nämä menetelmät soveltuvat paremmin fosfaattisuolojen esim. ammoniumfosfaatin kuin fosforihapon valmistukseen.

Parannuksena näihin on kehitetty menetelmiä missä fosforihappoa itsessään kiteytetään, joko hemihydraattina,  $H_3PO_4 \times 0,5 H_2O$ , (EP-B1 0 209 920) tai ilman kidevesiä,  $H_3PO_4$  (GB-A 2 078 694). Näissä menetelmissä puhdistustulos ei ole ollut kovin hyvä tai on tarvittu hyvin väkevää happoa (68 %  $P_2O_5$ ). Venäläisessä patentissa (RU-C1-2059570) on esitetty kiteytysmenetelmä, missä vasta neljällä kiteytyksellä on saatu riittävän puhdasta elintarvikelaatuista fosforihappoa. Tunnetaan myös menetelmiä (JP-hakemus 3-237008 ja JP-hakemus 3-193614), joissa fosforihappokiteytyksellä tehdään elektroniikkalaatua elintarvikelaatuisesta fosforihaposta.

Rehulaatuinen fosforihappo valmistetaan yleensä märkämenetelmällä valmistetusta haposta saostamalla käyttökohteen kannalta haitalliset ionit erilaisilla saostusmenetelmillä ja erottamalla sakat haposta. Tarvittaessa väkevöidään happo haluttuun väkyyteen.

Uutto- tai kiteytysmenetelmissä tarvitaan esikäsitteily, missä poistetaan kiintoainetta ja prosessissa huonosti puhdistuvia ioneja. Ongelmana on usein erillinen prosessivaihe ja epäpuhtauksia sisältävä sivuvirta, jolle pitää löytää jokin sijoituskohte.

Kirjallisuudesta tunnetaan useita menetelmiä, millä yksittäisiä ioneja (esim. As,  $SO_4$ ) saostetaan fosforihaposta.

Magnesiumin poistamiseksi fosforihaposta löytyy paljon menetelmiä (FI-patentti 95905, US-patentti 3 642 439, US-patentti 4 299 804, US-patentti 4 243 643 ja US-patentti 3 819 810). Menetelmät vaativat oman prosessinsa ja tuottavat yleensä sivutuotteen. Magnesiumia on myös ehdotettu poistettavaksi rikasteesta esimerkiksi esiliuottamalla (Chemical Engineering, September 1992, s. 23). Tässäkin tapauksessa tarvitaan erillinen monivaiheinen prosessi. Beckerin mukaan (Pierre Becker, Phosphates and Phosphoric Acid, Raw Materials, Technology and Economics of the Wet Process, 1983, s. 432) ei kuitenkaan ole olemassa helppoa ja taloudellista keinoa magnesiumin poistamiseksi fosforihaposta.

Puhdistettujen fosforihappojen valmistuksessa on useita ongelmia. Termisessä menetelmässä on haittana korkea energiankulutus ja lisälaitteet haitallisten ympäristöpäästöjen estämiseksi. Uutossa tarvitaan iso yksikkö, jotta mutkikas prosessi olisi

kannattava. Monessa uudessa menetelmässä on ollut ongelmia riittävän laadun saavuttamisessa.

- 5 Puhdistusmenetelmät tuottavat tyypillisesti runsaasti epäpuhtauksia sisältäviä hankalia sivuvirtoja, joita joudutaan erikseen käsittelemään sivutuotteiksi tai sijoittamaan kaatopaikoille.

Menetelmissä missä käytetään kierrätettävää uutto- tai saostuskemikaalia joudutaan säännöllisesti korvaamaan tehonsa menettänyttä reagenssia uudella. Lisäksi on aina mahdollisuus, että tuotteeseen jää kemikaalista myrkyllisiä tai muuten haitallisia jäämiä.

- 10 Fosforihappokiteytysmenetelmissä puhdistumiseen on tarvittu monta vaihetta (4-5), jotta elintarvikelaatuun päästäisiin. Kidevedettömän fosforihapon,  $H_3PO_4$ , kiteytyksissä on lisäksi ollut haittana syötteeltä vaadittava korkea väkevyys ( $> 68 \% P_2O_5$ ), mikä voimakkaasti lisää epäpuhtauksia sisältävän hapon viskositeettia.

- 15 Keksinnön tavoitteena on aikaansaada uusi menetelmä, missä märkähappoprosessia kehittämällä saadaan aikaan riittävän puhdas väkevä fosforihappo, josta kiteyttämällä saadaan sekä elintarvikelaatuista että rehujen valmistukseen soveltuvaa fosforihappoa.

- 20 Edellä mainitut keksinnön tavoitteet on nyt saavutettu uudentyyppisellä menetelmällä, joka sisältää esikäsittelyvaiheen, missä magnesium, arseeni ja sulfaatti säädetään lopputuotteiden kannalta sopivalle tasolle. Jos epäpuhtaustaso, esimerkiksi Mg- ja As-ionien osalta on jo riittävän alhaalla, esikäsittely voidaan näiden osalta jättää tekemättä. Magnesiumtaso säädetään edullisesti rikastuksen yhteydessä. Arseni- ja sulfaattitaso säädetään märkähappovalmistuksen yhteydessä. Väkevöinnissä fluori haihtuu tarvittavalle tasolle kun happo on riittävän puhdasta ja moolisuhde  $F/Si < 6$ .
- 25 Ennen syöttämistä fosforihappokiteytykseen poistetaan vielä käsittelyissä saostunut kipsi, siten parantaen, sekä kiteytyksen toimivuutta, että rehulaatuisten hapon laatua.

Lopputuotehapot saadaan kiteyttämällä fosforihappo -hemihydraatti- prosessilla, jossa uudelleenkiteytetty tuote kelpaa elintarvikekäyttöön ja prosessin emälius kelpaa rehukäyttöön.

- 30 Keksinnön mukaisen menetelmän pääasialliset tunnusmerkit ilmenevät oheisista patenttivaatimuksista 1-10.

Näin ollen keksinnön mukaisesti on aikaansaatu menetelmä elintarvikelaatuisen fosforihapon tuottamiseksi kiteyttämällä fosforihapon hemihydraattia,  $\text{H}_3\text{PO}_4 \times 0,5 \text{H}_2\text{O}$ , esipuhdistetusta syötehaposta, jossa menetelmässä kiteytykseen käytetty syöte-happo puhdistetaan seuraavien vaiheiden avulla,

- 5 a) fosfaattirikasteen vaahdotusvaiheen jälkeen rikaste johdetaan vahvamagneettiseen erotusvaiheeseen Mg-ionien vähentämiseksi,
- b) fosfaattirikaste liuotetaan rikkihapon ja fosforihapon seokseen märkähappomene-  
telmän mukaisesti, poistetaan saostetut  $\text{SO}_4$ - ja As-ionit sekä lisätään piilähdettä  
moolisuhteen F/Si säätämiseksi  $< 6$ ,
- 10 c) fosforihappo väkevöidään, kiintoainesakka poistetaan ja F-ionit haihdutetaan,
- d) vaiheesta c saatu syöte-happo, jonka väkevyys on  $> 58 \%$   $\text{P}_2\text{O}_5$ , kiintoainepitoi-  
suus  $< 0,05 \%$ , Mg-ionipitoisuus  $< 1,5 \%$ ,  $\text{SO}_4$ -ionipitoisuus  $< 1 \%$ , As-ionipitoisuus  
 $< 8 \text{ ppm}$  ja F-ionipitoisuus  $< 0,2 \%$ , kiteytetään tasaisella kiteenkasvunopeudella  
 $< 10 \mu\text{m}/\text{min}$  vastaten  $< 25 \text{ p-}\%$  kidettä/tunti, kun lisätään enintään  $2 \%$  siemenki-  
15 dettä  $40 \%$ :na kidelietteenä, jossa Fe-ionipitoisuus on  $< 500 \text{ ppm}$  ja siemenkidekoko  
 $< 200 \mu\text{m}$ , lämpötilaeron ollessa ensimmäisessä kiteytyksessä  $< 17^\circ\text{C}$ , ja kiteet pes-  
tään seuraavan uudelleenkiteytysvaiheen alikylläisellä emäliuoksella,
- e) vaiheesta d kiteytynyt fosforihappo sulatetaan, laimennetaan väkevyyteen  $< 63 \%$   
 $\text{P}_2\text{O}_5$ , lisätään siemenkidettä ja kiteytetään kuten kohdassa d, lämpötilaeron ollessa  
20  $< 8^\circ\text{C}$  ja kiteet pestään fosforihapon alikylläisellä liuoksella, ja
- f) mahdollisesti vaiheesta e kiteytynyt fosforihappo sulatetaan, laimennetaan väke-  
vyyteen  $< 63 \%$   $\text{P}_2\text{O}_5$ , lisätään siemenkidettä ja kiteytetään kuten kohdassa d, läm-  
pötilaeron ollessa  $< 6^\circ\text{C}$  ja kiteet pestään tuotekiteistä valmistetulla alikylläisellä  
pesuliuoksella.
- 25 Fosfaattiketjuun, joka alkaa kaivoksesta ja päättyy fosforihappotuotteisiin, tehdään  
sellaisia muutoksia että lannoitelaatuisen fosforihapon sijasta saadaan kaksi virtaa,  
joista puhtaampi soveltuu elintarvikelaatuiseksi fosforihapoksi (Official Journal of  
the European Communities, No. L339/59-60, (20.12.96) E338 Phosphoric Acid) ja  
emäliuoksena saatu täyttää rehufosfaateille asetettuja vaatimuksia (Chemical Eco-  
30 nomics Handbook, SRI International, November 1997; Animal Feeds, Phosphate  
Supplements). Happoja voidaan luonnollisesti käyttää myös muiden tuotteiden, esim  
pesuainefosfaattien valmistukseen. Kiteytysprosessista ei synny jätteitä vaan koko  
syöte saadaan muutettua jalostusarvoltaan paremmiksi tuotteiksi.

Keksinnön mukaisessa valmistusketjussa on edullista poistaa magnesium fosforihapon väkevöinnin ja fluorin poistumisen helpottamiseksi, sekä sen estämiseksi että magnesiumfosfaattia saostuu (FI-patentti 95905) fosforihappokiteytyksessä.

5 Vaikka on mahdollista hyödyntää rikasteita, joissa on jopa yli 2 % MgO, on teknisesti ja taloudellisesti eduksi, että rikasteessa on < 1,2 % MgO. Sen sijasta että fosforihaposta poistettaisiin magnesium erillisenä prosessina, fosfaattirikastusta on tehostettu siten, että laatu saadaan jatkon kannalta riittävän hyväksi. Vaahdotusprosesseille on tyypillistä, että puhdistuksen loppuvaiheessa menetetään yhä kasvavassa määrin fosforisaantoa.

10 On siis oivallettu, että lisäämällä vahvamagneettinen erotin vaahdotuspiirin loppuun saadaan sekä hyvä rikasteen laatu ja saanto. Fosfaatin rikastus vaahdottamalla voidaan jättää alueelle, missä saanto on edelleen hyvä, ja tarvittava puhtaus saadaan magneettisen erotuksen avulla. Erotustehokkuutta optimoidaan tyypillisesti magneettikentän voimakkuudella, virtausnopeuksilla ja sovittamalla matriisiläpäisy  
15 syötteen hiukkaskokojakaumaan sopivaksi. Fosforihäviöitä voidaan minimoida säätämällä pesuja sopiviksi.

Magneettisessa erotuksessa keksinnön mukaisesti käytetään vähintään 1 Teslan, edullisesti 1-3 Teslan magneettivuontiheyttä.

20 Magneettierotuksen muita etuja ovat yksinkertainen prosessi, pieni investointi ja alhaiset käyttökulut. Magneettisessa erotuksessa ei synny vaikeasti sijoitettavaa jätevirtaa ja erottuvat mineraalit ovat alkuperäisessä muodossaan ja sopivat siten yhdistettäväksi vaahdotusprosessista poistuvan rikastehiekan joukkoon. Magnesiumin lisäksi käsittelyssä poistuu myös muita epäpuhtauksia (esim. Fe, Al). Tyypillinen rikaste sisältää käsittelyjen jälkeen noin 37 %  $P_2O_5$  ja < 0,8 % MgO .

25 Fosforihappovalmistuksessa apatiittirikaste liuotetaan märkähappomenetelmän mukaisesti rikkihapon ja fosforihapon seokseen ja erotetaan syntynyt kipsi. Syntynyt happo on väkevyydeltään noin 28 %  $P_2O_5$ . Tässä vaiheessa puhtaampi rikaste antaa puhtaamman hapon jota on helpompi suodattaa.

30 Seuraavaksi fosforihappo väkevöidään. Noin 40 %  $P_2O_5$  sisältävään happoon lisätään kalsiumia (esim. apatiittina), joka saostaa sulfaatin kipsiksi. Sulfaatti poistetaan, jotta happo olisi helpompi väkevöidä ja reuhappoon ei jäisi sulfaattia täyteaineeksi. Erotetun kipsin sijoittaminen ei ole ongelma, koska märkähappoprosessissa syntyy muutenkin kipsiä. Tarpeen mukaan annostellaan sulfidiä, esim. natriumsulfi-



dina, arseenitason säätämiseksi hapossa halutulle tasolle. Samanaikaisesti voi saostua muitakin raskasmetalleja, kuten esim. kupari.

- 5 Edellisestä vaiheesta saatu happo väkevöidään ja sakka, joka pääasiassa sisältää kipsiä, erotetaan kuumasta haposta (60-80 °C) linkoamalla ja/tai suodattamalla. Tämän vaiheen jälkeen hapon väkevyys on noin 58-60 %  $P_2O_5$ , kiintoainepitoisuus < 0,05 % ja fluori < 0,18 % F.

- 10 Saatu happo käytetään syötteenä fosforihappokiteytysvaiheeseen. Ensin happo jäähdytetään kiteytyksen kannalta sopivaan lämpötilaan lämmönvaihtimella. Jäähdyttävänä nesteinä voidaan käyttää vettä ja/tai kiteytysprosessista poistuvaa kylmää emäliuosta. Talvisin voi olla eduksi lämmittää emäliuosta alijäähtymisen estämiseksi esim. kuljetusten aikana.

- 15 Jäähdytetty happo, joka on fosforihappohemihydraatin,  $H_3PO_4 \times 0,5 H_2O$ , suhteen kylläinen, syötetään kiteyttimeen. Kiteytys tapahtuu lisäämällä noin 2 % siemenkideä ja jäähdyttämällä sopivalla nopeudella kunnes riittävä määrä kideä (30-50 %) on syntynyt. Saatu kide sulatetaan ja kiteytetään uudelleen ainakin kerran, tyypillisesti kaksi kertaa.

Jotta kiteytysprosessi toimisi teknisesti hyvin ja hapon puhdistuminen olisi riittävä olosuhteiden on oltava tietyissä tarkoissa rajoissa. Keksinnön mukaisen menetelmän kiteytysvaiheeseen liittyvät merkittävimmät oivaltavat seikat ovat:

- 20 Fosforin kanssa isomorfiset alkuaineet (esim. As, Cr, V) ja fosforihapon kanssa voimakkaasti kompleksoituvat ionit (esim. Fe) tulevat mukaan kiteeseen ellei kiteytysnopeus ole riittävän alhainen. Tarvitaan riittävä viipymä (noin 2 h), jotta ei ylitetä kriittistä kasvunopeutta, jota myös panoskiteytyksessä pidetään vakiona. Kun siemenkiteet ovat kooltaan tyypillisesti < 100 µm ja kideuotteen tyypillinen kidekoko  
25 on noin 0,7 mm saadaan kahden tunnin viipymällä keskimääräiseksi kiteiden kasvunopeudeksi noin 5 µm/min.

- 30 Jotta välttyttäisiin kiteytymiltä seinämille, kideslurryn ja kylmäaineen lämpötilaerot 1., 2. ja 3. kiteytysvaiheessa eivät saa ylittää 17 °C, 8 °C ja 6 °C. On lisäksi eduksi jos lämpötilaero kiteytyksen alussa on pienempi kun kasvupinta-alaa ei vielä ole riittävästi.

Keksinnön mukaisen menetelmän kiteytysvaiheiden tärkeä näkökohta on kiinnittää erityistä huomiota pesuun. Pesuun käytetään seuraavan kiteytysvaiheen emäliuosta. Kylläisyysaste säädetään hieman alikylläiseksi antamalla kylläisen emäliuoksen

5 lämmitä noin 5 °C. Viimeisessä vaiheessa käytetään tuotekiteistä valmistettua pesuliuosta joka on vastaavasti säädetty alikylläiseksi. Koska pesuhappoja voidaan kiertättää takaisin prosessiin syötteenä, voidaan aina pestä riittävällä määrällä, jotta kidekassassa oleva epäpuhtas emäliuos poistuu mahdollisimman hyvin. Tyypillinen määrä on noin 1,5 kertaa kassassa olevan emäliuoksen määrä, mikä tyypillisesti on noin 10-30 % kakun painosta. Korkeat viskositeetit (> 2000 cP) kideletteissä huonontavat pesutulosta, koska kiteet alkavat tarttua toisiinsa (agglomeroitua), jolloin ne sulkevat sisäänsä emäliuosta, jota ei saada poistettua pesulla.

10 Siemenkideä valmistetaan fosforihaposta, jossa on yli 60 %  $P_2O_5$  ja < 500 ppm Fe. Tätä korkeampi siemenkidehapon rautapitoisuus huonontaa merkittävästi syntyvien tuotekiteiden laatua. Syntyntä siemenkidelietettä, jossa on noin 30-40 % kideä, jonka kidekoko on < 200 µm käytetään noin 3-5 % kiteytyksen syötön määrästä. Siten itse siemenkideä lisätään noin 1-2 %. Siemeniksi ei siis kelpaa tuotekiteet tai niiden palasia, koska ne ovat todennäköisesti pinnoiltaan likaantuneita. Vasta kiteytysvaiheissa, missä syöte on vähintään yhtä puhdas kuin siemenkide (esim. 3. kiteytys), voidaan myös antaa spontaanin ydintymisen tapahtua.

Keksinnön mukaisen menetelmän kiteytysvaiheiden sopivimmat olosuhteet on koottu taulukkoon 1.

**Taulukko 1** Kiteytysten edulliset olosuhteet

	1. Kiteytys	2. Kiteytys	3. Kiteytys
Syötteen väkevyys, $P_2O_5$ -%	58-61	60-63	60-63
Liete/kylmäaine lämpöero, °C	<17	<8	<6
Viipymä, h	1,5-3	1,5-3	1,5-3
Kideprosentti	25-40	35-50	30-45
Siemenlietemäärä, % syöttestä	3-4	3-4	3-4
Kiteen kasvunopeus, µm/min	4-8	5-10	5-10

20

Kuva 1 esittää keksinnön mukaisen menetelmän kaaviokuvaa elintarvike- ja rehulaatuisen fosforihapon valmistamiseksi.

Kuva 2 esittää vertailukaaviokuvan lannoitelaatuisen fosforihapon valmistamiseksi.

25 Keksinnön mukaisella elintarvike- ja rehulaatuisella fosforihapon valmistusmenetelmällä on seuraavat edut verrattuna muihin prosesseihin:

Tuotantoketjussa ei synny vaikeasti sijoitettavia jätteitä vaan magneettierotuksesta tuleva rikastehiekka ja erotettava kipsi voidaan yhdistää tuotantoketjun normaaleihin virtoihin.

- 5 Kiteytyksessä kaikki epäpuhtaudet (kationit, anionit, orgaaniset, väri) erottuvat kerralla, eikä siten tarvita erillisiä prosessivaiheita tiettyjen ionien erottamiseksi.

Tällä prosessilla saadun elintarvikelaatuisen hapon laatu on monelta osin (erityisesti raskasmetallit ja orgaaninen aine) selvästi parempi kuin markkinoilla olevien vastaavien happojen laatu.

- 10 Investointi on pieni, koska merkittävä osa tarvittavista laitteistoista on jo olemassa (esim. väkeväintyüksiköt). Lisälaitteet on helppo sijoittaa olemassa olevan laitoksen yhteyteen.

Valmistukseen ei tarvita erillisen käsittelyn vaativia kiertäviä lisäkemikaaleja (esim. orgaanisia uutto- tai saostuskemikaaleja) joiden teho ajan mittaan pienenevät ja niitä on korvattava uusilla.

- 15 Energian kulutus prosessissa on pieni koska poistuva kylmä emäliuos jäähdyttää kiteytykseen tulevan syötteen. Koska kiteytyksessä kiteiden muodostumisessa vapautuva lämpö on yhtä suuri kuin niiden sulattamiseen tarvittava lämpö, nämäkin virrat korvaavat toisensa.

- 20 Prosessin käyttökulut ovat pienet, koska magneettierotus kuluttaa suuressa mitassa lähes yhtä vähän energiaa kuin pienessäkin mitassa.

Muussa esikäsittelyssä käytetään prosessiin luontaisesti kuuluvia aineita (apatiittia, silikaattia) tai edullisia jätevirtoja (natriumsulfidia).

Kiteytyksessä ei synny jätteitä, jotka tarvitsisivat erillistä käsittelyä.

- 25 Tarvitaan hyvin vähän käyttöhenkilökuntaa, koska prosessin osatekijät (magneettierotus, kiteytys, suodatus, sulatus) ovat kaikki tunnettuja ja luotettavia.

Pienen lisäinvestointitarpeensa ja alhaisten käyttökulujensa vuoksi tällaisella integroidulla prosessilla toteutettu elintarvikelaatuisen hapon valmistus on kannattava paljon pienemmässä mittakaavassa kuin esimerkiksi vallitsevalla uuttotekniikalla.

Sopii integroituun tuotantoon, missä valmistetaan useampia tuotelaatuja ainoastaan säätämällä prosessin kapasiteettia, uudelleenkiteytyskertoja tai ottamalla happoa eri välivaiheista.

- 5 Menetelmä on myös väkevöintimenetelmä jolloin kaikki väkevyydet  $< 66\% \text{ P}_2\text{O}_5$  ovat mahdollisia.

Parannetun puhdistustehokkuuden ansiosta kiteytysprosessin saanto on suurempi tai vastaavasti laatu parempi kuin aikaisemmin kirjallisuudessa esitetyt menetelmät.

Prosessia voidaan ajaa joko panosprosessina tai jatkuvatoimisena.

- 10 Talouden kannalta on tärkeätä että fosforihäviöt ovat mahdollisimman alhaisia ja mahdollisimman aikaisessa vaiheessa tuotantoketjua. Siksi on edullista poistaa epäpuhtauksia jo rikastusvaiheessa luonnossa esiintyvinä stabiileina mineraaleina verrattuna siihen että saostetaan epäpuhtaudet yhdisteinä joita mahdollisesti joudutaan jopa viemään kaatopaikalle. Fosforihappokiteytysprosessissa tuotesaanto on 100 %, koska molemmat prosessista lähtevät virrat ovat tuotteita.

- 15 Tässä selityksessä ja oheisissa patenttivaatimuksissa prosentit ovat painoprosentteja, ellei toisin ole mainittu.

### **Esimerkki 1**

- 20 Vahvamagneettiseen erottimeen syötettiin fosfaattirikastetta lietteenä, jossa kiintoaine oli noin 30 %. Magneettikentän voimakkuus oli 1,7 Teslaa. Syötteen ja tuotteen laadut ja määrät on esitetty taulukossa 2.

**Taulukko 2**

	Fosfaattirikaste magneettierotuk- seen	Puhdistettu fosfaatti magneettierotuksesta	Saanto tuottee- seen
Massa-%			95,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	36,1	37,5	98,4
K <sub>2</sub> O, %	0,14	0,10	66,9
MgO, %	1,26	0,62	46,8
Na <sub>2</sub> O, %	0,31	0,30	93,2
SiO <sub>2</sub> , %	1,93	0,90	44,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	0,6	0,3	45,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	0,3	0,2	59,2
CaO, %	49,9	51,0	96,9
CO <sub>2</sub> , %	4,7	4,1	82,6

**Esimerkki 2**

Toisesta malmiesiintymästä peräisin oleva fosfaattirikaste, jossa oli 37,5 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ja 1,83 % MgO käsiteltiin 2,0 Teslan magneettikentässä 25 % lietteenä. Fosforisaanto oli 95,3 % puhdistettuun tuotteeseen, jossa oli 38,4 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ja 1,0 % MgO. Magneettisessa sivutuotteessa oli 23,7 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ja 11,7 % MgO.

**Esimerkki 3**

Märkähappomenetelmällä valmistettu fosforihappo (27 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) väkevöitiin väkevyyteen 40 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Lisättiin 1 % fosfaattirikastetta sulfaatin saostamiseksi kipsinä 1 tunnin viipymällä lämpötilassa 50 °C. Fosforihapossa säädettiin moolisuhde F/Si < 6 , lisäämällä liukenevaa piilähdettä. Saostunut kipsi suodatettiin ennen väkevöintiä > 58 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Fosforihappo väkevöitiin ja erotettiin väkevöinnissä syntyneet kiintoaineet. Tällä tavalla valmistetussa hapossa oli 58,5 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0,15 % F ja < 0,05 % kiintoainetta.

**Esimerkki 4**

Fosforihappo, joka oli esikäsitelty esimerkkien 1 ja 3 mukaan kiteytettiin 110 litran jatkuvatoimisessa kiteyttimeessä 1,8 tunnin viipymällä ja uudelleen kiteytettiin kahdesti 1,7 ja 2,2 tunnin viipymällä. Jokaisessa vaiheessa käytettiin noin 4 % siemen-

kidelietettä (< 20 ppm Fe). Prosessin kokonaissaanto oli noin 30 %. Taulukossa 3 on esitetty syntyneiden väli- ja lopputuotteiden analyysit.

**Taulukko 3**

	Syötehappo	Ensimmäinen kidetuote	Toinen kidetuote	Kolmas kidetuote	Prosessin emäliuos
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -%	61	64,2	64,7	64,6	58,4
As-ppm	0,3	0,1	< 0,1	< 0,1	0,4
F-ppm	1700	80	10	< 10	2000
Cl-ppm	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
NO <sub>3</sub> -ppm	6	< 5	< 5	< 5	9
SO <sub>4</sub> -ppm	3000	192	36	30	4200
Al-ppm	1200	100	11	2	1700
Ca-ppm	300	27	3	< 2	460
Cr-ppm	3	0,5	< 0,3	< 0,3	3,7
Cu-ppm	0,7	< 0,4	< 0,2	< 0,2	1,1
Fe-ppm	4500	600	70	16,6	5700
Mg-ppm	7000	450	47	8	10300
Mn-ppm	500	44	4	< 2	720
Ni-ppm	4	0,3	< 0,2	< 0,2	5,7
Cd-ppm	0,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,5
V-ppm	10	2,5	0,3	< 0,2	13,5
kiinto- aines, %	< 0,05				

## 5 Esimerkki 5

Fosforihappo, joka oli esikäsitelty esimerkkien 1 ja 3 mukaan kiteytettiin 110 litran jatkuvatoimisessa kiteyttimessä 2,7 tunnin viipymällä ja uudelleen kiteytettiin kahdesti 1,1 ja 2,2 tunnin viipymällä. Prosessin kokonaissaanto oli noin 25 %. Jokaisessa vaiheessa käytettiin noin 4 % siemenkidelietettä (< 20 ppm Fe). Puhdas tuotehappo laimennettiin vedellä loppuväkevyyteen 55,8 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Taulukossa 4 on esitetty syöttöhapon ja lopputuotteiden analyysit.

Taulukko 4

	Syötehappo	Puhdas tuotehappo	Prosessin emäliuos
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -%	58	55,8	55,5
As-ppm	0,3	< 0,1	< 0,2
F-ppm	1500	3	0,21
HM-ppm *		< 10	
Cl-ppm	8	< 10	< 10
NO <sub>3</sub> -ppm	< 5	< 5	13
SO <sub>4</sub> -ppm	4200	30	5400
Al-ppm	1500	5	1800
Ca-ppm	240	< 2	310
Cr-ppm	3,3	< 0,3	3,6
Cu-ppm	< 0,4	< 0,2	< 0,4
Fe-ppm	4000	17,1	5000
Mg-ppm	7900	9	9800
Mn-ppm	570	< 2	710
Ni-ppm	4,3	< 0,2	5,8
Zn-ppm		0,93	
Pb-ppm		< 0,1	
Cd-ppm	0,3	< 0,1	0,4
Hg-ppm	< 0,01		
V-ppm	11,4	< 0,2	14,3
Haihtuvat hapot, µeq/g		0,024	
Kiintoaines %	< 0,05		

\* raskasmetallisumma Food Chemicals Codex:in mukaisesti (1997, USA)

#### Esimerkki 6

- 5 Fosforihappoa kiteytettiin panoksena 0,6 m<sup>3</sup> säiliökiteyttimessä 2 tunnin ajan. Siemenkidelietettä käytettiin 3 % (250 ppm Fe). Lämpötilaero kidelietteen ja jäähdytysnesteen välillä oli aluksi 4 °C ja lopussa 8 °C seuraten tasaisen kiteen kasvun käyrää. Kidemäärä oli 41 % ja kidekoko noin 1 mm.

- Uudelleenkiteytyksessä viipymä oli ensimmäisessä tapauksessa 5 tuntia, kun siemenkidelietettä käytettiin 3 % ja lämpötilaero pidettiin vakiona (6 °C). Kidekoko oli noin 1 mm. Toisessa tapauksessa viipymä oli kolme tuntia ja lämpötila noudatti taseisen kiteen kasvun käyrää (2...6 °C). Molemmissa tapauksissa kidemäärä oli 31 % ja se erotettiin lingolla ja sen pesuun käytettiin 12,5 % pesuliuosta kidemäärästä. Prosessin kokonaissaanto on noin 35 %. Taulukossa 5 on esitetty panoskiteytysten olosuhteet.



Taulukko 5 Elintarvikehapon valmistus panoskiteytyksenä kahdessa vaiheessa

	1.kiteytys	2. kiteytys tapaus 1	2. kiteytys tapaus 2	1. kiteytys syöte	1. kiteytys tuote	2. kiteytys syöte tapaus 1	2. kiteytys tuote tapaus 1	2. kiteytys syöte tapaus 2	2. kiteytys tuote tapaus 2
Viipymä, h	2	5	3						
Siemenliete, %	3	3	3						
Lämpöero	4...8	6	2...6						
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -%				60,8	65,9	62,1	65,7	62,2	66,5
Fe—ppm				4300	230	230	19	150	7
F—ppm				1600	42	36	< 10	13	< 10
Kiinto-aines, %	41	31	31	< 0,05		-		-	
Tiheys, g/dm <sup>3</sup>	1750		1721	1710		1678		1692	
Viskositeetti, cP	350	158	145	75		67		84	
Lämpötila	7,1		16,6	57		41		24	

**Esimerkki 7**

- Fosforihaposta, joka oli peräisin Marokosta, vähennettiin magnesiumpitoisuutta väkeväimällä ja kiteyttämällä magnesiumfosfaattia patentin FI-patentin 95905 mukaisesti. Puhdistettu happo laimennettiin 62,9 %  $P_2O_5$  vedellä, kiteytettiin kerran lisää-
- 5 mällä 6 % puhtaasta fosforihaposta valmistettua siemenkideliettä (< 20 ppm Fe). Kiteytyksessä jäähdytettiin lämpötilasta 23 °C lämpötilaan 7 °C viiden tunnin ajan. Lämpötilaero kideliетteen ja kylmäaineen välillä oli 7 °C. Kideliетteen viskositeetti oli 7500 cP, kiteet erotettiin lingolla ja kidetuotteen saanto oli 55 %. Esimerkissä on poikettu optimiolosuhteista esipuhdistuksen, saostuksen, syötehapon väkevyyden,
- 10 siemenkidemäärän ja viskositeetin osalta, jolloin myös puhdistuminen on heikompi kuin muissa esimerkeissä. Puhdistuminen fosforihappokiteytyksessä on esitetty taulukossa 6.

**Taulukko 6** Marokkohapon fosforihappokiteytys

	Väkevöity ja suodattettu Marokkohappo	Tuote fosforihappokiteytyksestä	Puhdistussuhde syöte/tuote
$P_2O_5$ -%	64	65,1	
F-%	0,13	0,026	5
$SO_4$ -%	0,9	0,33	2,7
Mg-%	0,44	0,089	4,9
Fe-%	0,39	0,09	4,3
Ca-%	0,21	0,11	2
Al-%	0,22	0,041	5,4
Mn-ppm	13	6	2,2
Zn-ppm	330	100	3,3
Cr-ppm	420	110	3,8
Cd-ppm	10	3,9	2,6
As-ppm	13	3,9	3,4
Cu-ppm	34	8	4,3
Pb-ppm	< 0,2	< 0,2	-

### Patenttivaatimukset

1. Menetelmä elintarvikelaatuisen fosforihapon tuottamiseksi kiteyttämällä fosforihapon hemihydraattia,  $\text{H}_3\text{PO}_4 \times 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ , esipuhdistetusta syötehaposta, **tunnettu** siitä, että kiteytykseen käytetty syötehappo puhdistetaan seuraavien vaiheiden avulla,
- 5 a) fosfaattirikasteen vaahdotusvaiheen jälkeen rikaste johdetaan vahvamagneettiseen erotusvaiheeseen Mg-ionien vähentämiseksi,
- b) fosfaattirikaste liuotetaan rikkihapon ja fosforihapon seokseen märkähappomene-  
telmän mukaisesti, poistetaan saostetut  $\text{SO}_4^-$  ja As-ionit sekä lisätään piilähdettä
- 10 moolisuhteen F/Si säätämiseksi  $< 6$ ,
- c) fosforihappo väkevöidään, kiintoainesakka poistetaan ja F-ionit haihdutetaan,
- d) vaiheesta c saatu syötehappo, jonka väkevyys on  $> 58 \%$   $\text{P}_2\text{O}_5$ , kiintoainepitoisuus  $< 0,05 \%$ , Mg-ionipitoisuus  $< 1,5 \%$ ,  $\text{SO}_4$ -ionipitoisuus  $< 1 \%$ , As-ionipitoisuus  $< 8 \text{ ppm}$  ja F-ionipitoisuus  $< 0,2 \%$ , kiteytetään tasaisella kiteenkasvunopeudella
- 15  $< 10 \text{ } \mu\text{m/min}$  vastaten  $< 25 \text{ p-}\%$  kidettä/tunti, kun lisätään enintään  $2 \%$  siemenkidettä  $40 \%$ :na kidelietteenä, jossa Fe-ionipitoisuus on  $< 500 \text{ ppm}$  ja siemenkidekoko  $< 200 \text{ } \mu\text{m}$ , lämpötilaeron ollessa ensimmäisessä kiteytyksessä  $< 17 \text{ }^\circ\text{C}$ , ja kiteet pestään seuraavan uudelleenkiteytysvaiheen alikylläisellä emäliuoksella,
- e) vaiheesta d kiteytynyt fosforihappo sulatetaan, laimennetaan väkevyyteen  $< 63 \%$   $\text{P}_2\text{O}_5$ , lisätään siemenkidettä ja kiteytetään kuten kohdassa d, lämpötilaeron ollessa  $< 8 \text{ }^\circ\text{C}$  ja kiteet pestään fosforihapon alikylläisellä liuoksella, ja
- 20 f) mahdollisesti vaiheesta e kiteytynyt fosforihappo sulatetaan, laimennetaan väkevyyteen  $< 63 \%$   $\text{P}_2\text{O}_5$ , lisätään siemenkidettä ja kiteytetään kuten kohdassa d, lämpötilaeron ollessa  $< 6 \text{ }^\circ\text{C}$  ja kiteet pestään tuotekiteistä valmistetulla alikylläisellä
- 25 pesuliuoksella.
2. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että menetelmä käsittää yhden uudelleenkiteytysvaiheen e.
3. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että menetelmä käsittää kaksi uudelleenkiteytysvaihetta e ja f, jolloin vaiheen e kiteet pestään seuraavasta
- 30 uudelleenkiteytysvaiheesta f saadulla alikylläisellä emäliuoksella.

4. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ensimmäisen kiteytysvaiheen d emäliuos erotetaan rehulaatuisena fosforihappona.
5. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vaiheista e ja/tai f kiteytynyt happo sulatetaan ja laimennetaan elintarvikelaatuiseksi fosforihapoksi.
- 5 6. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että menetelmän kiteytysvaihe toteutetaan panos- tai jatkuvatoimisena.
7. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että uudelleen kiteytysvaiheiden e ja/tai f emäliuos palautetaan syötehapoksi samaan ja/tai edelliseen vaiheeseen.
- 10 8. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vaiheessa a käytetään vähintään 1 Teslan magneettivuon tiheyttä, edullisesti 1-3 Teslan magneettivuon tiheyttä.
9. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että menetelmän kiteytysvaiheissa kidelietteen viskositeetti on  $< 2000$  cP.
- 15 10. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kiteytysvaiheen d syöttöhapon väkevyys on  $< 61$  %  $P_2O_5$ , Mg-ionipitoisuus  $< 1,2$  % Mg ja F-ionipitoisuus  $< 0,18$  %.

**(57) Tiivistelmä**

Keksintö kohdistuu menetelmään tuottaa samanaikaisesti elintarvike- ja rehulaatuis- ta fosforihappoa kiteyttämällä fosforihapon hemihydraattia,  $\text{H}_3\text{PO}_4 \times 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ , esi- puhdistetusta syötehaposta, joka puhdistetaan ja kiteytetään seuraavien vaiheiden avulla,

- a) fosfaattirikasteen vaahdotusvaiheen jälkeen rikaste johdetaan vahvamagneettiseen erotusvaiheeseen Mg-ionien vähentämiseksi,
- b) fosfaattirikaste liuotetaan rikkihapon ja fosforihapon seokseen märkähappomene- telmän mukaisesti, poistetaan saostetut  $\text{SO}_4$ - ja As-ionit sekä lisätään piilähdettä moolisuhteen F/Si säätämiseksi  $< 6$ ,
- c) fosforihappo väkevöidään, kiintoainesakka poistetaan ja F-ionit haihdutetaan,
- d) vaiheesta c saatu syötehappo, jonka väkevyys on  $> 58 \%$   $\text{P}_2\text{O}_5$ , kiintoainepitoi- suus  $< 0,05 \%$ , Mg-ionipitoisuus  $< 1,5 \%$ ,  $\text{SO}_4$ -ionipitoisuus  $< 1 \%$ , As-ionipitoisuus  $< 8 \text{ ppm}$  ja F-ionipitoisuus  $< 0,2 \%$ , kiteytetään tasaisella kiteenkasvunopeudella  $< 10 \mu\text{m}/\text{min}$ , lämpötilaeron ollessa ensimmäisessä kiteytyksessä  $< 17^\circ\text{C}$ , ja kiteet pestään seuraavan uudelleenkiteytysvaiheen alikylläisellä emäliuoksella,
- e) vaiheesta d kiteytynyt fosforihappo sulatetaan, laimennetaan väkevyyteen  $< 63 \%$   $\text{P}_2\text{O}_5$ , lisätään siemenkidettä ja kiteytetään kuten kohdassa d, lämpötilaeron ollessa  $< 8^\circ\text{C}$  ja kiteet pestään fosforihapon alikylläisellä liuoksella, ja
- f) mahdollisesti vaiheesta e kiteytynyt fosforihappo sulatetaan, laimennetaan väke- vyyteen  $< 63 \%$   $\text{P}_2\text{O}_5$ , lisätään siemenkidettä ja kiteytetään kuten kohdassa d, läm- pötilaeron ollessa  $< 6^\circ\text{C}$  ja kiteet pestään tuotekiteistä valmistetulla alikylläisellä pesuliuoksella.



## INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

<b>(51) International Patent Classification <sup>7</sup> :</b> <b>C01B 25/234</b>	<b>A1</b>	<b>(11) International Publication Number:</b> <b>WO 00/59827</b> <b>(43) International Publication Date:</b> 12 October 2000 (12.10.00)
<b>(21) International Application Number:</b> PCT/FI00/00239 <b>(22) International Filing Date:</b> 23 March 2000 (23.03.00) <b>(30) Priority Data:</b> 990657 24 March 1999 (24.03.99) FI <b>(71) Applicant (for all designated States except US):</b> KEMIRA CHEMICALS OY [FI/FI]; P.O. Box 330, FIN-00101 Helsinki (FI). <b>(72) Inventors; and</b> <b>(75) Inventors/Applicants (for US only):</b> AALTONEN, Jarmo [FI/FI]; Pöllöntie 9, FIN-71800 Siilinjärvi (FI). RI- IHIMÄKI, Sakari [FI/FI]; Keihästie 32 B, FIN-01280 Vantaa (FI). YLINEN, Paula [FI/FI]; Humalniementie 12 C 10, FIN-00840 Vantaa (FI). WECKMAN, Anders [FI/FI]; Mikkiläntie 15 D 8, FIN-02770 Espoo (FI). <b>(74) Agent:</b> BERGGREN OY AB; P.O. Box 16, Fin-00101 Helsinki (FI).		<b>(81) Designated States:</b> AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Published</b> <i>With international search report.</i> <i>Before the expiration of the time limit for amending the</i> <i>claims and to be republished in the event of the receipt of</i> <i>amendments.</i> <i>In English translation (filed in Finnish).</i>
<b>(54) Title:</b> PROCESS FOR PRODUCTION OF PHOSPHORIC ACID BY CRYSTALLISATION OF PHOSPHORIC ACID HEMIHY- DRATE		
<b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to a process for producing simultaneously food-grade and fodder-grade phosphoric acid by crystallizing phosphoric acid hemihydrate, <math>H_3PO_4 \times 0.5 H_2O</math>, from a prepurified feed acid, which is purified and crystallized with the help of the following steps, a) after the step of froth-flotation of phosphate concentrate, the concentrate is directed to a strongly magnetic separation step in order to decrease the Mg ion amount, b) the phosphate concentrate is leached in a mixture of sulfuric acid and phosphoric acid according to the wet process, the precipitated <math>SO_4</math> and As ions are removed, and a silicon source is added in order to adjust the F/Si molar ratio to &lt; 6, c) the phosphoric acid is concentrated, the solids precipitate is removed, and the F ions are evaporated, d) the feed acid obtained from step c, having a concentration of &gt; 58% <math>P_2O_5</math>, solids concentration of &lt; 0.05%, Mg ion concentration of &lt; 1.5%, <math>SO_4</math> ion concentration &lt; 1%, As ion concentration of &lt; 8 ppm and F ion concentration of &lt; 0.2%, is crystallized at a steady crystal growth rate of &lt; 10 <math>\mu m/min</math>, the temperature difference in the first crystallization being &lt; 17 °C, and the crystals are washed with the undersaturated mother liquor of the subsequent recrystallization step, e) the phosphoric acid crystallized in step d is melted, is diluted to a concentration of &lt; 63% <math>P_2O_5</math>, seed crystals are added, and crystallization is carried out as in step d, the temperature difference being &lt; 8 °C, and the crystals are washed with an undersaturated solution of phosphoric acid, and f) optionally the phosphoric acid crystallized in step e is melted, is diluted to a concentration of &lt; 63% <math>P_2O_5</math>, seed crystals are added, and crystallization is carried out as in step d, the temperature difference being &lt; 6 °C, and the crystals are washed with an undersaturated washing solution prepared from product crystals.</p>		

*FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY*

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AL	Albania	ES	Spain	LS	Lesotho	SI	Slovenia
AM	Armenia	FI	Finland	LT	Lithuania	SK	Slovakia
AT	Austria	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Senegal
AU	Australia	GA	Gabon	LV	Latvia	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaijan	GB	United Kingdom	MC	Monaco	TD	Chad
BA	Bosnia and Herzegovina	GE	Georgia	MD	Republic of Moldova	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tajikistan
BE	Belgium	GN	Guinea	MK	The former Yugoslav Republic of Macedonia	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Greece	ML	Mali	TR	Turkey
BG	Bulgaria	HU	Hungary	MN	Mongolia	TT	Trinidad and Tobago
BJ	Benin	IE	Ireland	MR	Mauritania	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Iceland	MX	Mexico	US	United States of America
CA	Canada	IT	Italy	NE	Niger	UZ	Uzbekistan
CF	Central African Republic	JP	Japan	NL	Netherlands	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norway	YU	Yugoslavia
CH	Switzerland	KG	Kyrgyzstan	NZ	New Zealand	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Democratic People's Republic of Korea	PL	Poland		
CM	Cameroon	KR	Republic of Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kazakstan	RO	Romania		
CU	Cuba	LC	Saint Lucia	RU	Russian Federation		
CZ	Czech Republic	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Germany	LK	Sri Lanka	SE	Sweden		
DK	Denmark	LR	Liberia	SG	Singapore		
EE	Estonia						

Process for production of phosphoric acid by crystallisation  
of phosphoric acid hemihydrate

The invention relates to a process for producing simultaneously food-grade and  
fodder-grade phosphoric acid by crystallizing phosphoric acid hemihydrate,  $\text{H}_3\text{PO}_4$   
5  $\times 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ , from a prepurified feed acid.

Phosphoric acid can be prepared by the wet process by allowing a mineral acid,  
usually sulfuric acid, to react with a calcium phosphate concentrate, whereby a  
dilute phosphoric acid, containing approximately 30%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , and a calcium sulfate  
precipitate are formed. After filtration the acid contains anionic impurities of many  
10 kinds, such as sulfate and fluorine compounds, as well as cationic impurities, of  
which the most significant are iron, aluminum, magnesium and calcium, and organic  
impurities. The quantity and type of the impurities are dependent above all on the  
crude phosphate used as the raw material.

In a typical wet process, the sulfuric acid reacts with the calcium phosphate  
15 concentrate. When the formed gypsum is separated by filtration, there is obtained an  
acid containing approximately 30%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , which is further concentrated to a  
concentration of approximately 50-55%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Most of the impurities of the  
phosphate concentrate remain in the phosphoric acid, and therefore this acid is used  
typically only as a fertilizer raw material.

20 Many kinds of purification processes have been developed for the purification of  
wet phosphoric acid in order to lower the impurity concentrations to such levels that  
the acid could be used for purposes even other than the preparation of fertilizers.  
The known purification processes include solvent extraction, precipitation by means  
of a solvent, indirect purification, and ion exchange methods.

25 The prevailing method of preparing a pure food-grade or industrial-grade  
phosphoric acid is to separate the impurities from a wet-process acid by extraction  
with an organic solvent (Davister, A., Martin, G., From wet crude phosphoric acid  
to high purity products, Proc. Fertilizer Soc., (1981), No. 201).

30 Phosphoric acid is also prepared by a thermal furnace process, wherein elemental  
phosphorus is prepared from crude phosphate and carbon, and the elemental  
phosphorus is burned to phosphorus pentoxide and is hydrolyzed to pure phosphoric  
acid. This process is expensive and energy-intensive.



There are also known methods for purifying phosphoric acid by crystallization. In many of these processes there is first prepared an intermediate, such as urea phosphate (DE-A-25 11 345) or aniline phosphate (WO 97/00714), which in the further reaction forms phosphoric acid and a recyclable reagent or byproduct. These processes are better suited for the preparation of phosphate salts, e.g. ammonium phosphate, than for the preparation of phosphoric acid.

For improvement of these processes there have been developed processes in which phosphoric acid itself is crystallized, either as hemihydrate,  $\text{H}_3\text{PO}_4 \times 0.5 \text{H}_2\text{O}$ , (EP-B1 0 209 920) or in anhydrous form,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (GP-A 2 078 694). In these processes the purification result has not been very good, or a very strong acid (68%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) has been required. A Russian patent (RU-C1-2059570) discloses a crystallization process in which a sufficiently pure food-grade phosphoric acid is obtained only through four crystallizations. There are also known processes (JP application 3-237008 and JP application 3-193614) in which an electronics-grade acid is prepared by phosphoric acid crystallization from a food-grade phosphoric acid.

Fodder-grade phosphoric acid is commonly prepared from a wet-process acid by precipitating by various precipitation processes the ions detrimental in terms of the targeted use and by separating the precipitates from the acid. When necessary, the acid is concentrated to the desired concentration.

In extraction or crystallization processes there is required a pretreatment removing solids and ions poorly removable in the process. There is often the problem of a separate process step and an impurity-containing side stream for which it is necessary to find some targeted disposal.

From the literature there are known a number of processes by which individual ions (e.g. As,  $\text{SO}_4$ ) are precipitated from phosphoric acid.

There are many methods for removing magnesium from phosphoric acid (FI patent 95905, US patent 3 642 439, US patent 4 299 804, US patent 4 243 643 and US patent 3 819 810). The methods require separate processes and in general produce a byproduct. It has also been proposed that magnesium be removed from a concentrate by, for example, preliminary leaching (Chemical Engineering, September 1992, p. 23). In this case, also, a separate multiple-step process is required. According to Becker (Pierre Becker, Phosphates and Phosphoric acid, Raw Materials, Technology and Economics of the Wet Process, 1983, p. 432),

however, there is no easy and economical method for removing magnesium from phosphoric acid.

There are a number of problems involved in the preparation of purified phosphoric acids. The thermal process has the disadvantages of a high energy consumption and additional equipment for preventing detrimental environmental emissions. The  
5 extraction requires a large unit in order for the complicated process to be profitable. Many new processes have had problems in achieving a sufficiently high quality.

The purification processes typically produce problematic side streams containing large quantities of impurities, and these streams need to be treated separately to  
10 produce byproducts or be taken to a dump.

In processes using a recyclable extraction or precipitation chemical, the spent reagent regularly needs to be replaced with fresh chemical. In addition, there is always the possibility that toxic or otherwise detrimental residues are left in the product from the chemical.

15 In phosphoric acid crystallization processes, the purification has required several steps (4-5) for the achievement of the food grade. Crystallizations of anhydrous phosphoric acid,  $H_3PO_4$ , have additionally had the disadvantage of the high concentration ( $> 68\% P_2O_5$ ) required of the feed, which strongly increases the viscosity of the impurity-containing acid.

20 The object of the present invention is to provide a novel process wherein, through a development of the wet process, there is produced a sufficiently pure strong phosphoric acid, from which there are obtained both a food-grade phosphoric acid and a phosphoric acid suitable for the production of animal fodders.

The above-mentioned objects of the invention have now been achieved by a process  
25 of a novel type, which includes a pretreatment step wherein the magnesium, arsenic and sulfate are adjusted to levels suitable for the end products. If the impurity levels, for example, the levels of Mg and As ions, are already sufficiently low, the pretreatment with respect to these can be omitted. The magnesium level is preferably adjusted in connection with the concentrating. The arsenic and sulfate  
30 levels are adjusted in connection with the wet process. In the concentration, the fluorine evaporates to the necessary level when the acid is sufficiently pure and the molar proportion  $F/Si < 6$ . Before the acid is fed to the phosphoric acid crystallization, the gypsum precipitated from it in the treatment is removed; this

improves both the working of the crystallization and the quality of fodder-grade acid.

The final product acids are obtained by crystallization by a phosphoric acid hemihydrate process, and the product recrystallized therein is suitable for use in food and the mother liquor of the process is suitable for use in animal fodder.

The main characteristics of the process according to the invention are given in accompanying Claims 1-10.

Thus, according to the invention, there is provided a process for producing food-grade phosphoric acid by crystallizing phosphoric acid hemihydrate,  $\text{H}_3\text{PO}_4 \times 0.5 \text{H}_2\text{O}$ , from a prepurified feed acid, in which process the feed acid used for the crystallization is purified with the help of the following steps,

- a) after the step of froth-flotation of phosphate concentrate, the concentrate is directed to a strongly magnetic separation step in order to decrease the concentration of Mg ions,
- b) the phosphate concentrate is leached in a mixture of sulfuric acid and phosphoric acid according to the wet process, the precipitated  $\text{SO}_4$  and As ions are removed, and a silicon source is added in order to adjust the F/Si molar ratio to  $< 6$ ,
- c) the phosphoric acid is concentrated, the solids precipitate is removed, and the F ions are evaporated,
- d) the feed acid obtained from step c, having a concentration of  $> 58\% \text{P}_2\text{O}_5$ , solids concentration of  $< 0.05\%$ , Mg ion concentration of  $< 1.5\%$ ,  $\text{SO}_4$  ion concentration of  $< 1\%$ , As ion concentration of  $< 8 \text{ ppm}$  and F ion concentration of  $< 0.2\%$ , is crystallized at a steady crystal growth rate of  $< 10 \mu\text{m/min}$ , corresponding to  $< 25 \text{ wt.\% crystals/hour}$ , when seed crystals are added in an amount of at maximum 2% as a 40% crystal slurry having a Fe ion concentration of  $< 500 \text{ ppm}$  and a seed crystal size of  $< 200 \mu\text{m}$ , the temperature difference in the first crystallization being  $< 17^\circ\text{C}$ , and the crystals are washed with the undersaturated mother liquor of the subsequent recrystallization step,
- e) the phosphoric acid crystallized in step d is melted, is diluted to a concentration of  $< 63\% \text{P}_2\text{O}_5$ , seed crystals are added, and crystallization is carried out as in step d, the temperature difference being  $< 8^\circ\text{C}$ , and the crystals are washed with an undersaturated solution of phosphoric acid, and

f) optionally the phosphoric acid crystallized in step e is melted, is diluted to a concentration of  $< 63\% \text{ P}_2\text{O}_5$ , seed crystals are added, and crystallization is carried out as in step d, the temperature difference being  $< 6^\circ\text{C}$ , and the crystals are washed with an undersaturated washing solution prepared from product crystals

- 5 In the phosphate chain, which begins at the mine and ends in phosphoric acid products, there are made such changes that, instead of a fertilizer-grade phosphoric acid there are obtained two streams, the purer one of them being suitable for food-grade phosphoric acid (Official Journal of the European Communities, No. L339/59-60, (20 December 1996) E338 Phosphoric Acid) and the one obtained as
- 10 the mother liquor fulfilling requirements set on animal fodder phosphates (Chemical Economics Handbook, SRI International, November 1997; Animal Feeds, Phosphate Supplements). The acids can, of course, also be used for the preparation of other products, e.g. detergent phosphates. The crystallization process produces no waste; all of the material fed in can be converted to products of a higher added value.
- 15 In the production chain according to the invention it is advantageous to remove the magnesium in order to facilitate the concentration of the phosphoric acid and the removal of fluorine, and in order to prevent magnesium phosphate from being precipitated (FI patent 95905) during the phosphoric acid crystallization.

Even though it is possible to exploit concentrates containing even more than 2% MgO, it is technically and economically advantageous if the concentrate contains

20  $< 1.2\% \text{ MgO}$ . Instead of removing magnesium from the phosphoric acid in a separate process, the phosphate concentration has been made more effective so that the quality obtained is high enough for the further process. It is typical of froth-flotation processes that phosphoric yield is lost to an increasing degree at the final

25 stage of purification.

It has thus been realized that by adding a strongly magnetic separator at the end of the froth-flotation cycle, a high concentrate quality and a high yield are obtained. The concentration of phosphate by froth-flotation can be left within a range where the yield is still good, and the required purity is achieved by magnetic separation.

30 The efficiency of the separation is typically optimized by means of the strength of the magnetic field, by flow rates, and by adapting the matrix permeation to one suited for the particle size distribution of the feed. Losses of phosphorus can be minimized by suitable adjustment of the washes.

According to the invention, a magnetic flux density of at minimum 1 Tesla, preferably 1-3 Tesla, is used in the magnetic separation.

The other advantages of magnetic separation include simplicity of the process, small investment, and low operating expenses. In magnetic separation, no waste stream difficult to dispose of is formed, and the separated minerals are in their original form and are thus suitable for being combined with the concentrate sand leaving the froth-flotation process. Other impurities (e.g. Fe, Al) are also removed in the treatment in addition to magnesium. Typically the concentrate contains after the treatments approximately 37%  $P_2O_5$  and  $< 0.8\%$  MgO.

10 In the preparation of phosphoric acid, apatite concentrate is leached in accordance with the wet process in a mixture of sulfuric acid and phosphoric acid, and the formed gypsum is separated. The formed acid has a concentration of approximately 28%  $P_2O_5$ . A purer concentrate at this stage yields a purer acid, which is easier to filter.

15 Next, the phosphoric acid is concentrated. Calcium (for example, in the form of apatite) is added to an acid which contains approximately 40%  $P_2O_5$ , the calcium precipitating the sulfate to gypsum. The sulfate is removed in order that the acid should be easier to concentrate and that there should remain no sulfate as filler in the animal fodder acid. The disposal of the separated gypsum is not a problem, since  
20 in the wet process gypsum is formed even otherwise. Sulfide, for example, as sodium sulfide, is dosed according to need to adjust the arsenic level in the acid to the desired level. Also other heavy metals, e.g. copper, may be precipitated at the same time.

The acid obtained from the preceding step is concentrated, and the precipitate,  
25 which contains mainly gypsum, is separated from the hot acid (60-80 °C) by centrifugation and/or filtration. After this step the concentration of the acid is approximately 58-60%  $P_2O_5$ , its solids content  $< 0.05\%$ , and fluorine content  $< 0.18\%$  F.

The obtained acid is used as feed to the phosphoric acid crystallization step. First  
30 the acid is cooled by means of a heat exchanger to a temperature suitable for crystallization. The cooling liquid used may be water and/or cold mother liquor leaving the crystallization process. In winter it may be preferable to heat the mother liquor to prevent undercooling, for example, during transport.

The cooled acid, which is saturated with respect to phosphoric acid hemihydrate,  $\text{H}_3\text{PO}_4 \times 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ , is fed into the crystallizer. The crystallization is carried out by adding seed crystals approximately 2% and by cooling at a suitable rate until a sufficient quantity of crystals (30-50%) has formed. The obtained crystals are  
5 melted and recrystallized at least once, typically twice.

In order that the crystallization process should function technically well and that the purification of the acid should be sufficient, the conditions have to be within certain precise limits. The most significant inventive factors associated with the crystallization step of the process according to the invention are:

- 10 Elements isomorphous with phosphorus (e.g. As, Cr, V) and ions strongly complexing with phosphoric acid (e.g. Fe) are incorporated into the crystals unless the crystallization rate is sufficiently low. A sufficient residence time (approximately 2 h) is required in order not to exceed the critical growth rate, which is also maintained constant in batch crystallization. When the seed crystals are  
15 typically  $< 100 \mu\text{m}$  in size and the typical crystal size of the crystal product is approximately 0.7 mm, the mean crystal growth rate obtained with a residence time of two hours is approximately  $5 \mu\text{m}/\text{min}$ .

In order that crystallizations on the walls should be avoided, the temperature differences between the crystal slurry and the coolant in the 1st, 2nd and 3rd  
20 crystallization steps must not exceed  $17^\circ\text{C}$ ,  $8^\circ\text{C}$  and  $6^\circ\text{C}$ . Furthermore, it is advantageous if the temperature difference at the beginning of the crystallization is smaller, since the growth surface area is not yet sufficient.

An important point in the crystallization steps in the process according to the invention is to pay special attention to the washing. The mother liquor of the  
25 subsequent crystallization step is used for the washing. The saturation degree is set at somewhat undersaturated by allowing a saturated mother liquor to heat up approximately  $5^\circ\text{C}$ . In the last step, a washing solution is used which has been prepared from product crystals and has respectively been adjusted at unsaturated. Since the washing acids can be recycled to the process as a feed, it is always  
30 possible to wash with a sufficient quantity in order for the impure mother liquor present in the crystal cake to be removed as well as possible. A typical amount is approximately 1.5 times the amount of mother liquor in the cake, which is typically approximately 10-30% of the weight of the cake. High viscosities ( $> 2000 \text{ cP}$ ) of the crystal slurries worsen the washing result, since the crystals begin to adhere to one

another (agglomerate), in which case they enclose inside themselves mother liquor, which cannot be removed by washing.

Seed crystals are prepared from a phosphoric acid containing over 60%  $P_2O_5$  and < 500 ppm Fe. A higher iron content than this in the seed crystal acid significantly lowers the quality of the forming product crystals. The produced seed crystal slurry, which contains approximately 30-40% crystals having a crystal size of < 200  $\mu m$  is used in an amount of approximately 3-5% of the amount of the feed to the crystallization. Thus actual seed crystals are used in an amount of approximately 1-2%. Product crystals or their pieces are thus not suitable for seed, since their surfaces are probably contaminated. Only in those crystallization steps, in which the feed is at least as pure as the crystal seed (e.g. the 3<sup>rd</sup> crystallization), may spontaneous nucleation also be allowed to occur.

The most suitable conditions for the crystallization steps of the process according to the invention are compiled in Table 1.

**Table 1** Preferred conditions for the crystallizations

	1 <sup>st</sup> crystal- lization	2 <sup>nd</sup> crystal- lization	3 <sup>rd</sup> crystal- lization
Feed concentration, $P_2O_5$ %	58-61	60-63	60-63
Slurry/coolant temperature difference, °C	< 17	< 8	< 6
Residence time, h	1.5-3	1.5-3	1.5-3
Crystal percentage	25-40	35-50	30-45
Seed slurry amount, % of feed	3-4	3-4	3-4
Crystal growth rate, $\mu m/min$	4-8	5-10	5-10

Figure 1 depicts a diagram of the process according to the invention for the preparation of food-grade and fodder-grade phosphoric acid.

Figure 2 depicts a reference diagram for the preparation of fertilizer-grade phosphoric acid.

The process according to the invention for the preparation of food-grade and fodder-grade phosphoric acid has the following advantages over other processes:

No waste difficult to dispose of is produced in the production chain; the concentrate sand coming from the magnetic separation and the gypsum to be separated can be combined with the normal streams of the production chain.

In the crystallization all of the impurities (cations, anions, organics, color) are separated at the same time, and thus no separate process steps are required for the separation of certain ions.

5 The quality of the food-grade acid obtained by this process is in many respects (in particular heavy metals and organics) clearly higher than the quality of corresponding acids on the market.

The investment is small, since a significant portion of the equipment required is already in existence (e.g. concentration units). The additional equipment is easy to place in connection with the existing plant.

10 The production does not require any circulating additional chemicals requiring separate treatment (e.g. organic leaching or precipitation chemicals), the efficacy of which chemicals decreases with time and they have to be replaced.

15 Energy consumption in the process is low, since the exiting cold mother liquor cools the feed entering crystallization. Since the heat released in the forming of crystals in the crystallization is equal to the heat required for melting them, these streams also compensate one another.

The operating costs of the process are low, since magnetic separation on a large scale consumes almost as little energy as on a small scale.

20 In the rest of the pretreatment, substances naturally belonging to the process (apatite, silicate) or economical waste streams (sodium sulfide) are used.

No waste requiring separate treatment is formed in the crystallization.

A very small number of operating personnel is needed, since the partial factors of the process (magnetic separation, crystallization, filtration, melting) are all known and reliable.

25 Owing to its small investment need and low operating costs, the preparation of food-grade acid implemented with an integrated process such as this is profitable on a much smaller scale than, for example, when implemented with the prevailing extraction technique.

30 It is suitable for integrated production in which several product grades are prepared only by adjusting the process capacity, the number of recrystallizations, or by taking acid from different intermediate stages.



The process is also a concentration process in which all concentrations  $< 66\% \text{ P}_2\text{O}_5$  are possible.

Owing to the improved purification efficiency the yield of the crystallization process is higher or, respectively, the quality is better than in processes previously disclosed in the literature.

The process can be run either as a batch process or in a continuous-working manner.

In terms of the economy it is important that the losses of phosphorus should be minimal and at as early a stage of the production chain as possible. Therefore it is preferable to remove impurities already in the concentration step in the form of natural stable minerals instead of precipitating the impurities as compounds which may even have to be taken to a dump. In the phosphoric acid crystallization process the product yield is 100%, since both of the streams leaving the process are products.

The percentages in the present description and the accompanying claims are percentages by weight, unless otherwise indicated.

### Example 1

A phosphate concentrate in the form of a slurry having a solids content of approximately 30% was fed into a strongly magnetic separator. The strength of the magnetic field was 1.7 Tesla. The types and amounts of the feed and the product are shown in Table 2.

**Table 2**

	Phosphate concentrate to magnetic separation	Purified phosphate from magnetic separation	Yield into the product
Mass %			95.0
$\text{P}_2\text{O}_5$ , %	36.1	37.5	98.4
$\text{K}_2\text{O}$ , %	0.14	0.10	66.9
$\text{MgO}$ , %	1.26	0.62	46.8
$\text{Na}_2\text{O}$ , %	0.31	0.30	93.2
$\text{SiO}_2$ , %	1.93	0.90	44.1
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , %	0.6	0.3	45.6
$\text{Al}_2\text{O}_3$ , %	0.3	0.2	59.2
$\text{CaO}$ , %	49.9	51.0	96.9
$\text{CO}_2$ , %	4.7	4.1	82.6

**Example 2**

A phosphate concentrate originating in another ore deposit, containing 37.5%  $P_2O_5$  and 1.83% MgO, was treated in the form of a 25% slurry in a magnetic field of 2.0 Tesla. The phosphorus yield was 95.3% into the purified product, which contained  
5 38.4%  $P_2O_5$  and 1.0% MgO. The magnetic byproduct contained 23.7%  $P_2O_5$  and 11.7% MgO.

**Example 3**

A wet-process phosphoric acid (27%  $P_2O_5$ ) was concentrated to a concentration of 40%  $P_2O_5$ . Phosphate concentrate was added in an amount of 1% to precipitate the  
10 sulfate as gypsum with a 1 hour residence at 50 °C. The molar ratio F/Si in the phosphoric acid was adjusted to < 6 by adding a soluble silicon source. The precipitated gypsum was filtered before concentration to > 58%  $P_2O_5$ . The phosphoric acid was concentrated and the solids formed during the concentration were separated. The acid prepared in this manner contained  
15 58.5%  $P_2O_5$ , 0.15% F, and < 0.05% solids.

**Example 4**

A phosphoric acid which had been pretreated according to Examples 1 and 3 was crystallized in a 110-liter continuous-working crystallizer with a 1.8 hour residence time, and was recrystallized with residence times of 1.7 and 2.2 hours. In each step,  
20 approximately 4% seed crystal slurry was used (< 20 ppm Fe). The total yield of the process was approximately 30%. Table 3 shows analyses of the formed intermediate and final products.

**Table 3**

	Feed acid	First crystal product	Second crystal product	Third crystal product	Process mother liquor
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	61	64.2	64.7	64.6	58.4
As, ppm	0.3	0.1	< 0.1	< 0.1	0.4
F, ppm	1700	80	10	< 10	2000
Cl, ppm	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
NO <sub>3</sub> , ppm	6	< 5	< 5	< 5	9
SO <sub>4</sub> , ppm	3000	192	36	30	4200
Al, ppm	1200	100	11	2	1700
Ca, ppm	300	27	3	< 2	460
Cr, ppm	3	0.5	< 0.3	< 0.3	3.7
Cu, ppm	0.7	< 0.4	< 0.2	< 0.2	1.1
Fe, ppm	4500	600	70	16.6	5700
Mg, ppm	7000	450	47	8	10300
Mn, ppm	500	44	4	< 2	720
Ni, ppm	4	0.3	< 0.2	< 0.2	5.7
Cd, ppm	0.3	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.5
V, ppm	10	2.5	0.3	< 0.2	13.5
Solids, %	< 0.05				

**Example 5**

Phosphoric acid which had been pretreated in accordance with Examples 1 and 3 was crystallized in a 110-liter continuous-working crystallizer with a 2.7 hour residence time and was recrystallized twice, with residence times of 1.1 and 2.2 hours. The total yield of the process was approximately 25%. In each step, approximately 4% seed crystal slurry (< 20 ppm Fe) was used. The pure product acid was diluted with water to a final concentration of 55.8% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Table 4 shows analyses of the feed acid and the final products.

**Table 4**

	Feed acid	Pure product acid	Process mother liquor
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	58	55.8	55.5
As, ppm	0.3	< 0.1	< 0.2
F, ppm	1500	3	0.21
HM, ppm*		< 10	
Cl, ppm	8	< 10	< 10
NO <sub>3</sub> , ppm	< 5	< 5	13
SO <sub>4</sub> , ppm	4200	30	5400
Al, ppm	1500	5	1800
Ca, ppm	240	< 2	310
Cr, ppm	3.3	< 0.3	3.6
Cu, ppm	< 0.4	< 0.2	< 0.4
Fe, ppm	4000	17.1	5000
Mg, ppm	7900	9	9800
Mn, ppm	570	< 2	710
Ni, ppm	4.3	< 0.2	5.8
Zn, ppm		0.93	
Pb, ppm		< 0.1	
Cd, ppm	0.3	< 0.1	0.4
Hg, ppm	< 0.01		
V, ppm	11.4	< 0.2	14.3
Volatile acids, µequiv/g		0.024	
Solids, %	< 0.05		

\*sum of heavy metals in accordance with Food Chemicals Codex (1997, USA)

### Example 6

- 5 Phosphoric acid was crystallized as a batch in a 0.6 m<sup>3</sup> tank crystallizer for 2 hours. Seed crystal slurry was used in an amount of 3% (250 ppm Fe). The temperature difference between the crystal slurry and the coolant liquid was initially 4 °C and at the end 8 °C, following the curve for steady crystal growth. The crystal amount was 41% and the crystal size was approximately 1 mm.
- 10 In recrystallization the residence time was in the first case 5 hours, seed crystal slurry being used in an amount of 3% and the temperature difference being maintained constant (6 °C). The crystal size was approximately 1 mm. In the second case the residence time was three hours and the temperature followed the curve for steady crystal growth (2...6 °C). In both cases the crystal amount was 31%, and the

crystals were separated with a centrifuge and for the washing of the crystals a washing solution was used in an amount of 12.5% of the crystal amount. The total yield of the process was approximately 35%. Table 5 shows the conditions of the batch crystallizations.

**Table 5** Preparation of food-grade acid by batch crystallization in two steps

	1 <sup>st</sup> crystal- lization	2 <sup>nd</sup> crystal- lization Case 1	2 <sup>nd</sup> crystal- lization Case 2	1 <sup>st</sup> crystal- lization feed	1 <sup>st</sup> crystal- lization product	2 <sup>nd</sup> crystal- lization feed Case 1	2 <sup>nd</sup> crystal- lization product Case 1	2 <sup>nd</sup> crystal- lization feed Case 2	2 <sup>nd</sup> crystal- lization product Case 2
Residence time, h	2	5	3						
Seed slurry	3	3	3						
Temperature difference	4...8	6	2...6						
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %				60.8	65.9	62.1	65.7	62.2	66.5
Fe, ppm				4300	230	230	19	150	7
F, ppm				1600	42	36	<10	13	<10
Solids, %	41	31	31	<0.05		-		-	
Density, g/dm <sup>3</sup>	1750		1721	1710		1678		1692	
Viscosity, cP	350	158	145	75		67		84	
Temperature	7.1		16.6	57		41		24	

**Example 7**

The magnesium content of a phosphoric acid originating in Morocco was decreased by concentration and crystallization of magnesium phosphate in accordance with FI patent 95905. The purified acid was diluted with water to 62.9%  $P_2O_5$ , was crystallized once by adding, in an amount of 6%, a seed crystal slurry (< 20 ppm Fe) made from pure phosphoric acid. During crystallization, a cooling was carried out from 23 °C to 7 °C in five hours. The temperature difference between the crystal slurry and the coolant was 7 °C. The viscosity of the crystal slurry was 7500 cP, the crystals were separated in a centrifuge, and the crystal product yield was 55%. The example deviates from the optimum conditions as regards to prepurification, precipitation, feed acid concentration, seed crystal amount and viscosity, in which case the purification is also poorer than in the other examples. The purification in the phosphoric acid crystallization is shown in Table 6.

**Table 6** Phosphoric acid crystallization of Moroccan acid

	Concentrated and filtered Moroccan acid	Product of phosphoric acid crystallization	Purification ratio Feed/product
$P_2O_5$ , %	64	65.1	
F, %	0.13	0.026	5
$SO_4$ , %	0.9	0.33	2.7
Mg, %	0.44	0.089	4.9
Fe, %	0.39	0.09	4.3
Ca, %	0.21	0.11	2
Al, %	0.22	0.041	5.4
Mn, ppm	13	6	2.2
Zn, ppm	330	100	3.3
Cr, ppm	420	110	3.8
Cd, ppm	10	3.9	2.6
As, ppm	13	3.9	3.4
Cu, ppm	34	8	4.3
Pb, ppm	< 0.2	< 0.2	-

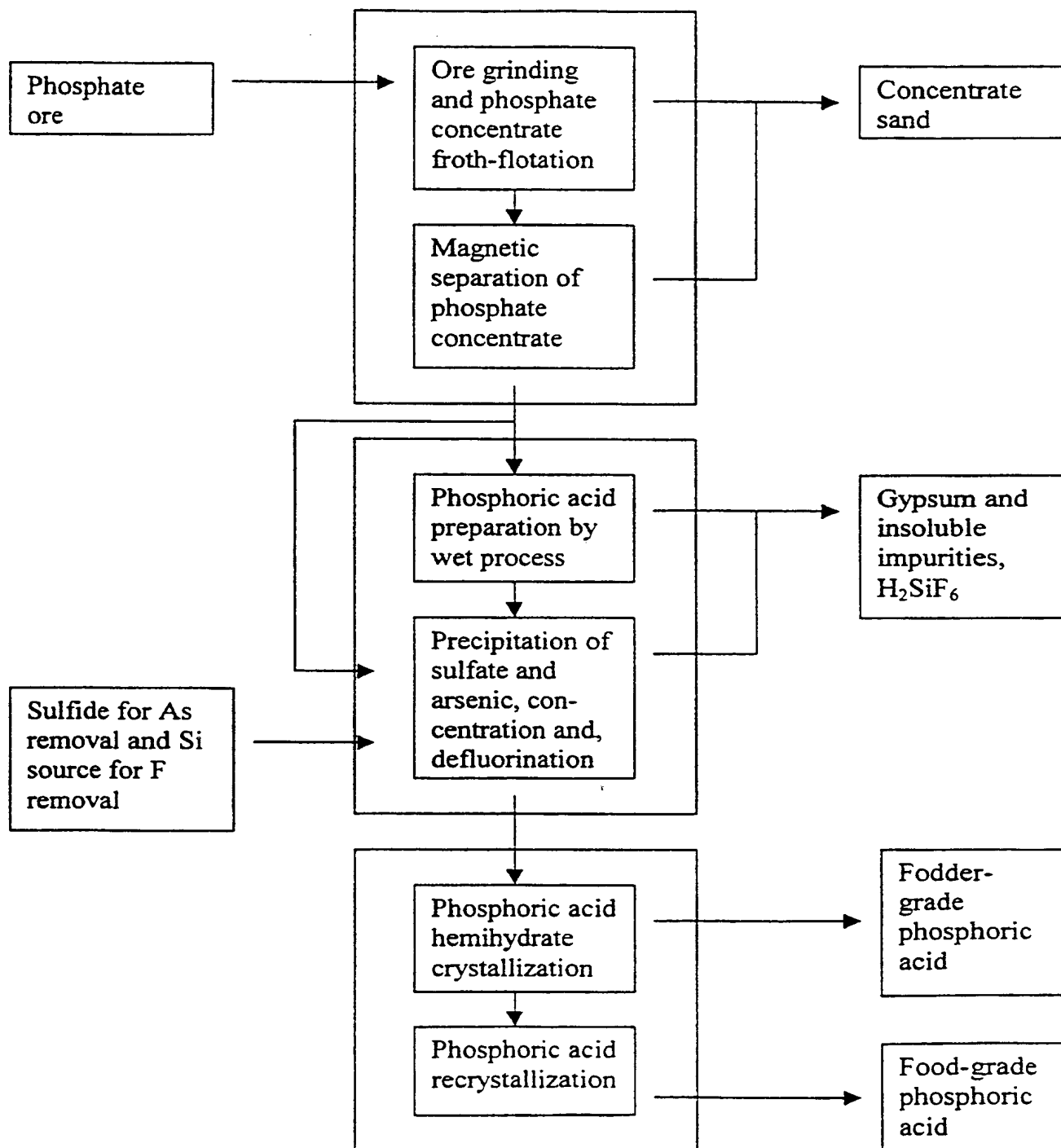
## Claims

1. A process for the production of food-grade phosphoric acid by the crystallization of phosphoric acid hemihydrate,  $\text{H}_3\text{PO}_4 \times 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ , from a prepurified feed acid, characterized in that the feed acid used for the crystallization is purified by the following steps:
- 5 a) after the froth-flotation step of phosphate concentrate, the concentrate is directed to a strongly magnetic separation step for the decreasing of the Mg ion amount,
- 10 b) the phosphate concentrate is leached in a mixture of sulfuric acid and phosphoric acid according to the wet process, the precipitated  $\text{SO}_4$  and As ions are removed, and a source of silicon is added in order to adjust the F/Si molar ratio to  $< 6$ ,
- c) the phosphoric acid is concentrated, the solids precipitate is removed and the F ions are evaporated,
- 15 d) the feed acid obtained from step c, having a concentration of  $> 58\% \text{ P}_2\text{O}_5$ , solids concentration of  $< 0.05\%$ , Mg ion concentration of  $< 1.5\%$ ,  $\text{SO}_4$  ion concentration of  $< 1\%$ , As ion concentration of  $< 8 \text{ ppm}$ , and F ion concentration of  $< 0.2\%$ , is crystallized at a steady crystal growth rate of  $< 10 \mu\text{m}/\text{min}$ , corresponding to  $< 25 \text{ wt.}\% \text{ crystals}/\text{hour}$ , when seed crystals are added in an amount of at maximum 2% in the form of a 40% crystal slurry, in which the Fe ion concentration is  $< 500 \text{ ppm}$  and seed crystal size is  $< 200 \mu\text{m}$ , the temperature difference being in the first crystallization  $< 17^\circ\text{C}$ , and the crystals are washed with the undersaturated mother liquor of the subsequent recrystallization step,
- 20 e) the phosphoric acid crystallized in step d is melted, diluted to a concentration of  $< 63\% \text{ P}_2\text{O}_5$ , seed crystals are added, and crystallization is carried out as in step d, the temperature difference being  $< 8^\circ\text{C}$ , and the crystals are washed with an undersaturated solution of phosphoric acid, and
- f) optionally the phosphoric acid crystallized in step e is melted, diluted to a concentration of  $< 63\% \text{ P}_2\text{O}_5$ , seed crystals are added, and crystallization is carried out as in step d, the temperature difference being  $< 6^\circ\text{C}$ , and the crystals are washed with an undersaturated washing solution prepared from product crystals.
- 30



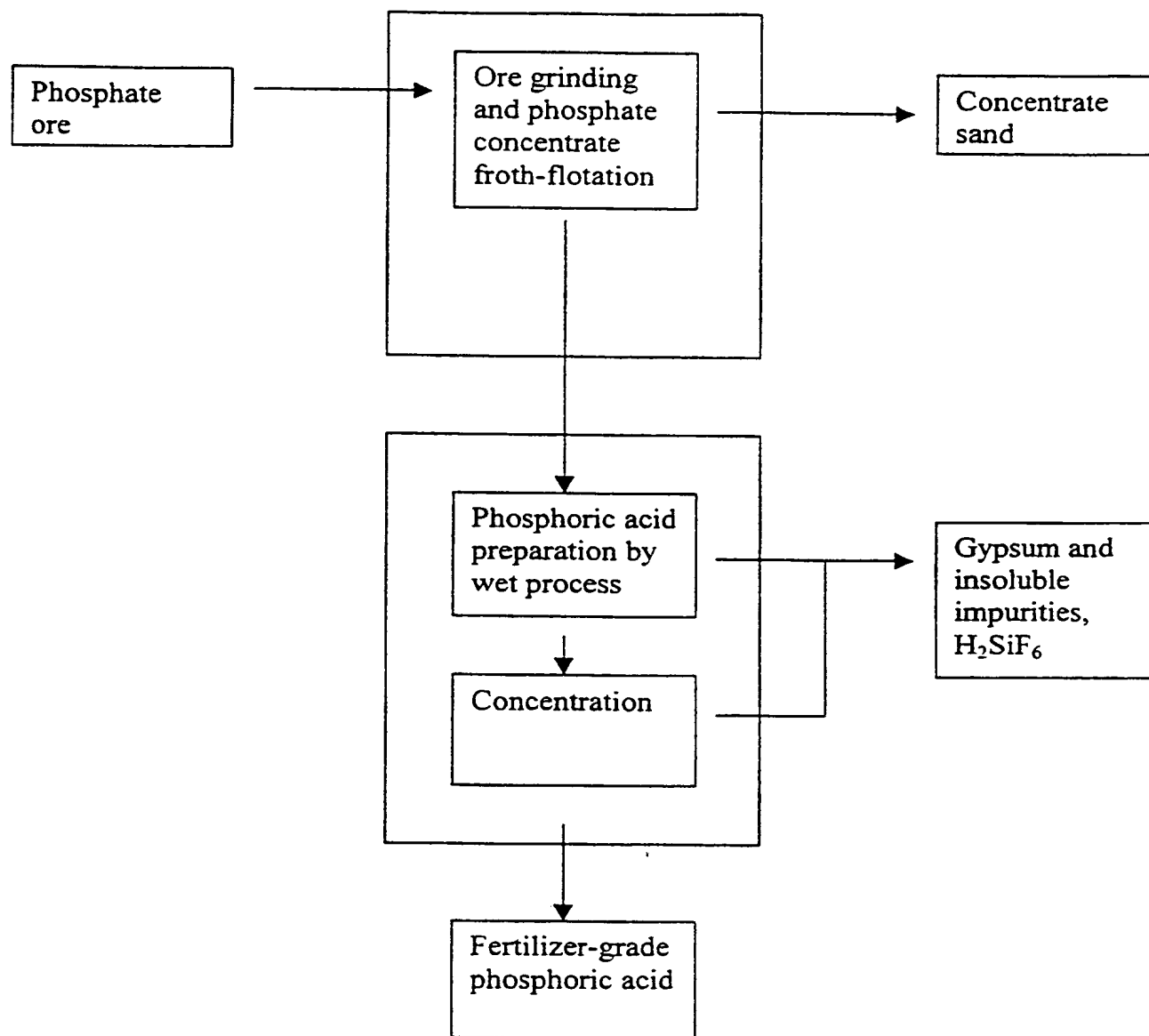
2. A process according to Claim 1, **characterized** in that the process comprises one recrystallization step e.
3. A process according to Claim 1, **characterized** in that the process comprises two recrystallization steps e and f, the crystals of step e being washed with an undersaturated mother liquor obtained from the subsequent recrystallization step f.
4. A process according to Claim 1, **characterized** in that the mother liquor of the first crystallization step d is separated as a fodder-grade phosphoric acid.
5. A process according to Claim 1, **characterized** in that the acid crystallized in steps e and/or f is melted and diluted to food-grade phosphoric acid.
6. A process according to Claim 1, **characterized** in that the crystallization step of the process is implemented as a batch process or a continuous-working process.
7. A process according to Claim 1, **characterized** in that the mother liquors of recrystallization steps e and/or f are recycled as feed acid to the same and/or preceding step.
8. A process according to Claim 1, **characterized** in that a magnetic flux density of at minimum 1 Tesla, preferably 1-3 Tesla, is used in step a.
9. A process according to Claim 1, **characterized** in that in the crystallization steps of the process the viscosity of the crystal slurry is  $< 2000$  cP.
10. A process according to Claim 1, **characterized** in that in crystallization step d the concentration of the feed acid is  $< 61\%$   $P_2O_5$ , the Mg ion concentration is  $< 1.2\%$  Mg, and the F ion concentration is  $< 0.18\%$ .

Figure 1

**Preparation of food-grade and fodder-grade phosphoric acid**

2/2

Figure 2

**Preparation of fertilizer-grade phosphoric acid**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FI 00/00239

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC7: C01B 25/234

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC7: C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

SE,DK,FI,NO classes as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2078694 A (ALBRIGHT & WILSON LIMITED), 13 January 1982 (13.01.82) --	1-10
A	EP 0209920 A1 (FREEPORT RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY), 28 January 1987 (28.01.87) --	1-10
A	US 3912803 A (THOMAS ALAN WILLIAMS ET AL), 14 October 1975 (14.10.75) --	1-10
A	US 4299804 A (KENNETH L. PARKS ET AL), 10 November 1981 (10.11.81) -- -----	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 August 2000

Date of mailing of the international search report

17 -08- 2000

Name and mailing address of the ISA/

Swedish Patent Office

Box 5055, S-102 42 STOCKHOLM

Facsimile No. +46 8 666 02 86

Authorized officer

Bertil Dahl/ELY

Telephone No. +46 8 782 25 00

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

02/12/99

International application No.

PCT/FI 00/00239

Patent document cited in search report			Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB	2078694	A	13/01/82	AU	538807 B	30/08/84
				AU	7085681 A	26/11/81
				HK	79584 A	26/10/84
				JP	57011808 A	21/01/82
				MY	74085 A	31/12/85
				PH	21240 A	21/08/87
				SG	49984 G	29/03/85
-----						
EP	0209920	A1	28/01/87	SE	0209920 T3	
				AT	74335 T	15/04/92
				BR	8602055 A	06/01/87
				CA	1265317 A	06/02/90
				JP	62030608 A	09/02/87
				PH	24853 A	26/12/90
				US	4655789 A	07/04/87
-----						
US	3912803	A	14/10/75	AU	5488473 A	31/10/74
				AU	8599475 A	18/12/75
				BE	798737 A	26/10/73
				CA	1004828 A	08/02/77
				CA	1041734 A	07/11/78
				CH	613916 A	31/10/79
				CH	620174 A	14/11/80
				DD	109362 A	05/11/74
				DE	2320877 A,B	15/11/73
				DE	2365881 A,B,C	09/12/76
				DK	181976 A	22/04/76
				ES	414069 A	16/05/76
				FI	59077 B,C	27/02/81
				FR	2182055 A,B	07/12/73
				FR	2289441 A,B	28/05/76
				FR	2289442 A,B	28/05/76
				GB	1436113 A	19/05/76
				IE	37549 B	17/08/77
				IL	49211 A	31/07/77
				IN	140334 A	16/10/76
				IN	143940 A	04/03/78
				IN	143941 A	04/03/78
				IT	1059808 B	21/06/82
				JP	49099993 A	20/09/74
				JP	57042518 A	10/03/82
				JP	59024725 B	12/06/84
				NL	7305765 A	30/10/73
				NL	8002275 A	31/07/80
				NO	137082 B	19/09/77
				NO	760652 A	29/10/73
				OA	4403 A	29/02/80
				RO	67820 A	15/01/80
				RO	69802 A	07/07/83
				SE	395263 B,C	08/08/77
				SE	418844 B,C	29/06/81
				SE	7603338 A	17/03/76
				TR	18445 A	16/02/77
-----						

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

02/12/99

International application No.

PCT/FI 00/00239

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4299804 A	10/11/81	BE 874691 A	10/09/79
		CA 1117730 A	09/02/82
		ES 478179 A	16/05/79
		FR 2419253 A,B	05/10/79
		GB 2015985 A,B	19/09/79
		IT 1114462 B	27/01/86
		IT 7948211 D	00/00/00
		JP 55067516 A	21/05/80
		NL 7901829 A	11/09/79
		SE 7902080 A	10/09/79
-----			